NMR-spektroskopische Bestimmung der Torsionspotentiale von Mono-, Di- und Trimethylchlormethan

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

1981

vorgelegt von

Alexander W. Urban
aus Mörsch

1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548919_0051

NMR-spektroskopische Bestimmung der Torsionspotentiale von Mono-, Di- und Trimethylchlormethan

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Alexander W. Urban

aus Mörsch

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1981

Dekan: Prof.Dr.Reinhard

1. Berichterstatter: Prof.Dr.Hoffmann

2. Berichterstatter: Prof.Dr.Oberhammer

Abstract

URBAN, ALEXANDER

NMR-SPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNG DER TORSIONSPOTENTIALE VON MONO-, DI- UND TRIMETHYLCHLORMETHAN

Von den oben genannten Molekülen wurden bei verschiedenen Temperaturen die ^{13}C-Relaxationszeiten und ^{13}C-H-Overhauserverstärkungen gemessen. Daraus wurde der Anteil der dipolaren Kopplung mit den Protonen an den Gesamtrelaxationsraten der Kohlenstoffkerne berechnet. Die Stärke dieser Kopplung hängt im intramolekularen Fall nur vom Winkel zwischen Kernverbindungsachse und der Richtung des äußeren Feldes zeitlich ab. Dies ist eine Möglichkeit, sowohl die Rotationsdiffusion der Moleküle in Lösung, als auch die innere Rotation der Methylgruppen um ihre Einfachbindungen zu untersuchen. Aus den Quotienten der dipolaren Relaxationszeiten der Methyl-^{13}C-Kerne und den Relaxationszeiten der ^{13}C-Kerne im Molekülgerüst konnte die Austauschrate zwischen den drei identischen Konformationen ermittelt und über eine Arrheniusgleichung die Behinderung der freien Drehbarkeit der inneren Rotatoren von Mono- und Dimethylchlormethan bestimmt werden. Trimethylchlormethan besitzt im Molekülgerüst keine C-H-Bindung; deshalb ist eine Untersuchung der Gesamtrotation, wie sie oben skizziert wurde, nicht möglich. Für dieses Molekül konnte nur eine untere Grenze des Torsionspotentials angegeben werden. Bei der Bestimmung von Potentialen größer als 10 kJ pro Mol ist man auf sehr genaue Relaxationsdaten angewiesen. Deshalb wurde eine ausführliche Besprechung der Fehlerquellen bei Relaxationszeitmessungen durchgeführt.

Meinem von mir hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Werner Zeil,

der mich zu dieser Arbeit anregte und

ihre Durchführung großzügig förderte,

in Dankbarkeit gewidmet

Besonderen Dank schulde ich
Herrn Prof.Dr.V.Hoffmann
für die im letzten Jahr zuteil
gewordene freundliche Unterstützung
bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Dr.B.Haas danke ich für die
Einführung in die Praxis der Fourier-
Transform-Kernresonanzspektroskopie und
nicht zuletzt Herrn R.Schwarzer für die
Ausführung so mancher Elektronik-Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I.) Einleitung und Problemstellung.....1

II.) Theoretische Grundlagen

a.) Das Fourierpaar G(t) - J(ω).....4

b.) Dipol-Dipol-Relaxation.....9

c.) Kern-Overhauserverstärkung.....13

d.) Spin-Rotationsrelaxationszeit.....15

e.) Das Hinderungspotential und T_{1DD} 16

III.) Experimentelles

a.) Arbeitsplan zur Bestimmung von V_{ir} 24

b.) verwendete Geräte.....25

c.) Messung der Relaxationszeiten.....25

d.) Kern-Overhauserverstärkung.....33

e.) Messung der Magnetisierung.....34

f.) Meßtechnisches.....35

IV.) Ergebnisse.....38

V.) Anmerkungen.....55

VI.) Anhang.....58

Literaturliste.....65

I.) Einleitung und Problemstellung

Die Behinderung der freien Drehbarkeit eines inneren Rotators um seine Einfachbindung hat in gasförmigen Molekülen im wesentlichen ihre Ursachen sowohl im elektronischen Charakter der Bindung zum Molekülrest, als auch in sterischen Faktoren. In der Flüssigkeit kommen noch zusätzliche, durch Nachbarmoleküle hervorgerufene Effekte, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen und Dipolfelder hinzu, welche die relative Stabilität der verschiedenen Konformationen gegenüber freien Molekülen verändern. Das Hinderungspotential V_{ir} ist die Energiedifferenz zwischen Minimum und Maximum der Potentialkurve beim Durchlaufen des Diederwinkels. Nach dem oben gesagten erwartet man eine Abhängigkeit des Hinderungspotentials vom Aggregatzustand der Probe.

Physikalische Methoden zur Bestimmung von V_{ir} sind:

1.) in der Gasphase:
Mikrowellenspektroskopie, Elektronenbeugung, FIR- und Ramanspektroskopie.

2.) in der Flüssigkeit:
FIR- und Ramanspektroskopie, Dynamische NMR-Spektroskopie, Dielektrische Relaxationsmessung und Kernresonanzrelaxationsmessung.

Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung an Gasen lassen sich nur auf verhältnismäßig kleine Moleküle anwenden; dies trifft auch für

die Messungen der Torsionsfrequenzen im FIR- oder Ramanspektrum zu, weil hier die Kenntnis einer genauen Struktur und eine eindeutige Zuordnung erforderlich ist.

Handelt es sich bei dem inneren Rotator um eine Methylgruppe, so scheiden die dynamische NMR-Spektroskopie und die Dipolrelaxationsmessung im Dielektrikum aus. Im ersten Fall ist die Austauschrate zwischen den einzelnen Konformationen so groß, daß eine Aufspaltung im Protonenspektrum durch Temperaturerniedrigung vor dem Ausfrieren der Substanz nicht zu erreichen ist. Nur in einigen Fällen von t.-Butylgruppen mit $V_{ir} \geq 25$ kJ/Mol läßt sich diese Methode anwenden. Im zweiten Fall hat die innere Rotation nur dann einen Einfluß auf die Dipolrelaxation, wenn sich die Dipolmomente der einzelnen Konformere voneinander unterscheiden.

Seit der Entwicklung der Puls-Fourier-Transform-NMR-Spektrometer in den sechziger Jahren ist es möglich geworden, Relaxationszeiten von Kernen geringer natürlicher Häufigkeit und mit kleinen magnetogyrischen Verhältnissen zu messen.

Beim ^{13}C-Kern einer Methylgruppe bewirkt, neben anderen kurzzeitig einwirkenden Magnetfeldern das magnetische Dipolfeld, welches von den Protonen am Ort des Kohlenstoffs erzeugt wird, die Relaxation nach der Störung des Systems durch einen Hochfrequenzpuls. Die Stärke dieses Dipolfeldes hängt vom Winkel zwischen der Kernverbindungsachse und der Richtung des konstanten Feldes H_o ab und ist sowohl wegen der Bewegung des Moleküls, als auch wegen der inneren Rotation der CH_3-Gruppe zeitabhängig.

Woessner, Snowden und Meyer (1) stellten 1969 eine Theorie vor, welche den Einfluß der Dynamik einer Methylgruppe und der Molekülgeometrie auf die dipolare longitudinale Relaxationszeit des ^{13}C-Kerns beschreibt.

Ziel dieser Arbeit war, die Hinderungspotentiale der Molekülreihe

CH_3CH_2Cl

$(CH_3)_2CHCl$

$(CH_3)_3CCl$

in der flüssigen Phase NMR-spektroskopisch zu bestimmen und mit den aus Gas-Messungen bekannten Daten zu vergleichen.

II.) Theoretische Grundlagen

a.) Das Fourierpaar G(t) - J(ω)

Die Spin-Gitter-Relaxation von Atomkernen mit Spin ≠ 0 ist ein Energieaustauschprozeß zwischen dem Spinsystem und seiner Umgebung. Dabei geben die Kerne die durch den Übergang vom angeregten zum Grundzustand frei werdende Energie an das "Gitter" ab. Die hierzu notwendige Wechselwirkung kommt durch oszillierende lokale Magnetfelder zustande. Zwei wichtige Beispiele für solche Felder sind

1.) die intra- oder intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung und
2.) das Magnetfeld des Ringstroms, der durch die Elektronen in einem rotierenden Molekül erzeugt wird.

Das Dipolfeld am Ort des Kerns i ist gegeben durch (2)

$$H_{lok,j} = \pm \mu_j \frac{3\cos^2\Theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3} \qquad \text{II,1}$$

mit μ_j magnetisches Dipolmoment des Kerns j

Θ_{ij} Winkel zwischen Kernverbindungsvektor und Feldrichtung des äußeren Feldes H_o

r_{ij} Kernabstand

Bei der intramolekularen Kopplung ist $H_{lok,j}$ nur von Θ_{ij} zeitlich abhängig, im intermolekularen Fall von Θ_{ij} und r_{ij}.

In beiden Beispielen ist also der molekulare Drehimpuls die Ursache für die Entstehung dieser Magnetfelder. Da sich der Drehimpuls eines Moleküls bei jedem Zusammenstoß mit einem anderen Teilchen in Betrag und Richtung ändert, handelt es sich hier um Feldfluktuationen, die durch Brownsche Bewegungen hervorgerufen werden. Nur diejenigen Felder, welche in Bezug auf die präzedierenden Kernspins konstant sind, d.h. mit gleichem Drehsinn und gleicher Frequenz um die Richtung des konstanten äußeren Feldes rotieren, können ein Drehmoment auf die magnetischen Dipole ausüben und damit die Relaxation bewirken.

Wir wollen nun die in den Fluktuationen "versteckten" oszillierenden Felder in ihren Intensitäten untersuchen.

Dazu brauchen wir ein Maß für die Korrelation der Vektorsumme aller lokalen Felder $\sum_i H_{lok,i} = H_{lok}$ mit sich selbst nach Verstreichen einer kurzen Zeitspanne τ.
Ein solches Maß ist das als Autokorrelationsfunktion von H_{lok} bezeichnete Integral (3):

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H^*_{lok}(\tau)\, H_{lok}(t+\tau)\, d\tau \qquad \text{II,2}$$

Dieses Integral ist im Grunde nichts anderes als eine Mittelung und verschwindet mit wachsendem τ sehr schnell, falls H_{lok} nur ein inkohärentes magnetisches Rauschen ist. Für oszillierende Komponenten von H_{lok} (für die gilt: $H_i(t-n\tau) = H_i(t)$) ist II,2 eine periodische Funktion.

Dieser Sachverhalt ist in Bild 1 dargestellt (aus D. Shaw (3))

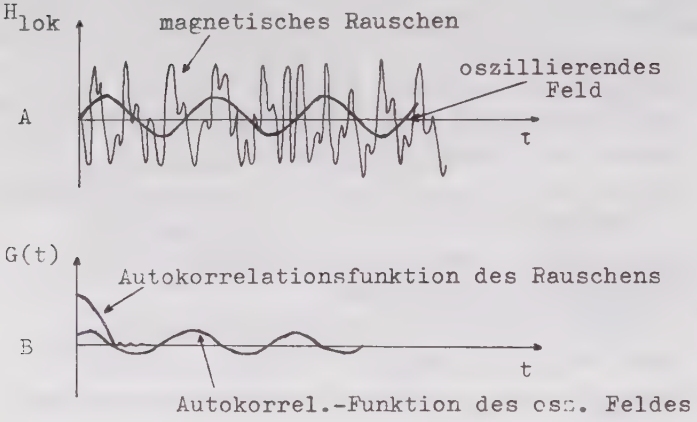


Bild 1 : lokales Magnetfeld und seine Autokorrelationsfunktion.

Mit größer werdendem τ wird auch der periodische Anteil am lokalen Feld verschwinden. Im Falle eines exponentiellen Abfalls wird dann II,2 zu

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H^{*}_{lok}(\tau)\, H_{lok}(\tau)\, e^{-(|t|/t_c)}\, d\tau \qquad \text{II,3}$$

Die Zeitkonstante t_c für den exponentiellen Abfall von G(t) kann man sich anschaulich als durchschnittliche Zeit zwischen zwei Molekülzusammenstößen vorstellen.

Der erste Ausdruck innerhalb des Integrals II,3 ist das durchschnittliche Quadrat der Intensität des lokalen Feldes , wir können also schreiben:

$$G(t) = \overline{H_{lok}^2} \; e^{-(|t|/t_c)} \qquad \text{II,4}$$

Unterwirft man G(t) einer Fouriertransformation, so erhalten wir die Intensitätsverteilung J(ω) des lokalen Feldes:

$$J(\omega) = \overline{H_{lok}^2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(i\omega - 1/t_c)t} \, dt \qquad \text{II,5}$$

$$= \overline{H_{lok}^2} \cdot \frac{2t_c}{1 + \omega^2 t_c^2} \qquad \text{II,6}$$

Bild 2 zeigt die Abhängigkeit der Spektraldichtefunktion J(ω) von ω nach Glg. II,6 mit t_c als Parameter (aus Wehrli, Wirthlin (4))

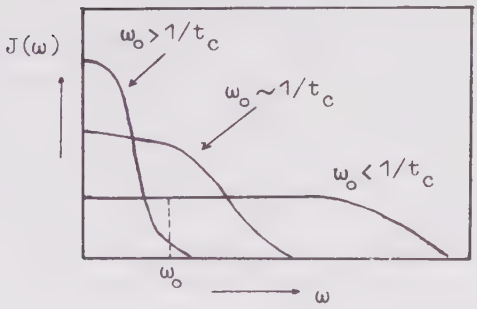


Bild 4

$J(\omega)$ ist die Stärke des mit der Frequenz ω oszillierenden Feldes H_ω. Der Wiederaufbau der makroskopischen Magnetisierung (die longitudinale Relaxation) in Richtung des konstanten äußeren Feldes H_o (nach Konvention die z-Richtung) wird durch die Präzession der einzelnen Kernspins um diejenigen mikroskopischen H_ω bewirkt, welche eine andere Richtung als H_o haben. Die Überlagerung zweier Präzessionsbewegungen (um H_o und H_ω) kann man sich als Hinaufwinden der Kernspins in z-Richtung auf einer Kugeloberfläche vorstellen.
Da die Larmorfrequenz um H_ω proportional zu $J(\omega)$ ist, erwarten wir auch einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit und der Spektraldichtefunktion:

$$1/T_1 \sim J(\omega)$$

Bei niederviskosen Proben, für die $\omega_o \ll 1/t_c$ gilt, ist $J(\omega)$ um ω_o frequenzunabhängig (vgl. Bild2).

b.) Dipol-Dipol-Relaxation

Kommen wir nun zu dem oben genannten Beispiel der magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung als Relaxationsmechanismus zurück. In unserem Fall der Methylgruppe haben wir es mit einem ^{13}C-^{1}H-Spinsystem zu tun, bei dem wegen der Abhängigkeit des Dipolfeldes von r_{ij}^{-3} (Glg II,1) nur diejenigen Protonen zur Relaxation des Kohlenstoffkerns beitragen, welche direkt an ihn gebunden sind. Bild 3 zeigt das Energieniveauschema eines ^{13}C-H-Spinsystems:

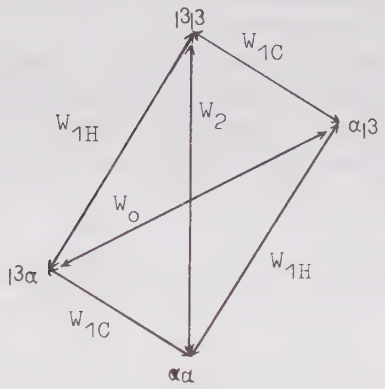


Bild 3
Energieniveauschema eines ^{13}C-H-Systems

Hier sind W_{1H} und W_{1C} die Übergangswahrscheinlichkeiten des Protons bzw. des Kohlenstoffs, W_o und W_2 diejenigen, bei denen sich der Totalspin um den Wert 0 bzw. 2 ändert.

Nach (5) sind diese Übergangswahrscheinlichkeiten proportional zu $J(\omega)$, der Spektraldichte an der betreffenden Übergangsfrequenz:

$$W_{ij} = F_{ij}^2 \, J(\omega_{ij}) \qquad \text{II,7}$$

Die Proportionalitätskonstanten F_{ij}^2 sind die Matrixelemente der Übergangsmomente. Diese sind gegeben durch

$$F_{ij} = \sum_{m=0,\pm1,\pm2} \langle \psi_i | \hat{A}_m | \psi_j \rangle \qquad \text{II,8}$$

mit den Spinoperatoren $\hat{A}_m$.(Eine detaillierte Behandlung der Dichtematrix $|F_{ij}|$ ist in C.P.Slichter (6) zu finden).
Die Auswertung der Integrale II,8 in Kombination mit den Werten der Spektraldichtefunktion liefert uns folgende Ausdrücke für die Übergangswahrscheinlichkeiten im ^{13}C-H-Spinsystem:

$$W_0 = \frac{1}{20} K^2 J_0(\omega_H - \omega_C) = \frac{1}{10} K^2 \frac{t_c}{1+(\omega_H-\omega_C)^2 t_c^2} \qquad \text{II,9}$$

$$W_{1C} = \frac{3}{40} K^2 J_1(\omega_C) = \frac{3}{20} K^2 \frac{t_c}{1+\omega_C^2 t_c^2} \qquad \text{II,10}$$

$$W_2 = \frac{3}{10} K^2 J_2(\omega_H + \omega_C) = \frac{3}{5} K^2 \frac{t_c}{1+(\omega_H+\omega_C)^2 t_c^2} \qquad \text{II,11}$$

$$W_{1H} = \frac{3}{40} K^2 J_1(\omega_H) = \frac{3}{20} K^2 \frac{t_c}{1+\omega_H^2 t_c^2} \qquad \text{II,12}$$

mit $K = \frac{\gamma_H \gamma_C \cdot \hbar}{r_{CH}^3}$, der Index von J bedeutet hier die Änderung des Totalspins.

Die dipolare Relaxationsrate $1/T_{1DD}$ der longitudinalen Magnetisierung des ^{13}C-Kerns ist gegeben durch (7):

$$T_{1DD}^{-1} = W_o + 2W_{1C} + W_2 \qquad \text{II,13}$$

Durch Kombination von II,9-11 erhält man

$$1/T_{1DD} = \frac{K^2}{20}\left[J_o(\omega_H-\omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_H+\omega_C)\right] \qquad \text{II,14}$$

für niederviskose Flüssigkeiten ist $(\omega_H+\omega_C)t_c \ll 1$
Unter dieser Bedingung verschwinden die frequenzabhängigen Terme in II,9-11 , so daß letztlich folgender einfacher Zusammenhang zwischen T_{1DD} und t_c besteht:

$$1/T_{1DD} = \frac{\hbar^2 \cdot \gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2}{r_{CH}^6}\, t_c \qquad \text{II,15}$$

Sind N ^1H-Kerne an einen Kohlenstoff gebunden, so wird aus II,15

$$1/T_{1DD} = \hbar^2 \cdot \gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2 \sum_{i=1}^{N} r_{CH_i}^{-6} \cdot t_c \qquad \text{II,15a}$$

Bild 4 zeigt die Abhängigkeit der Relaxationszeit T_1 von der Korrelationszeit für verschiedene Feldstärken von H_o.

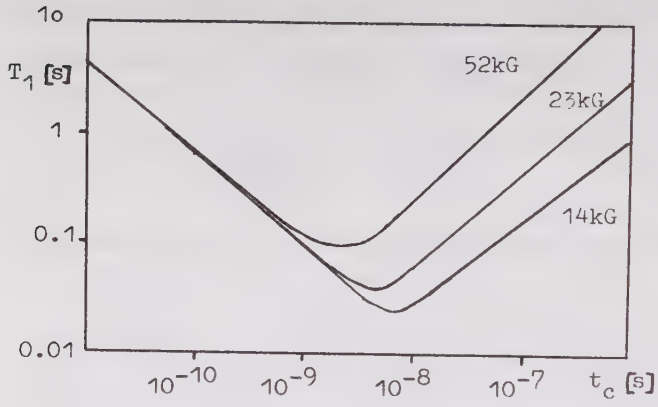


Bild 4 (aus Wehrli,Wirthlin (4))

c.) Die Kern-Overhauserverstärkung

Strahlt man in ein ^{13}C-H-Spinsystem die Protonenfrequenz ein, so stört man die Boltzmanverteilung der Besetzungen der Energieniveaus. Ist die eingestrahlte Leistung groß genug, um die Protonenlinie zu sättigen, dann sind $\alpha\alpha$ und $\alpha|3$ bzw. $|3\alpha$ und $|3|3$ gleich stark besetzt (vgl. Bild 3). Für $W_2 > W_o, W_{1C}$ vergrößert sich die Populationsdifferenz der ^{13}C-Niveaus , die eine Signalverstärkung zur Folge hat.

Nach Solomon (8) ist relative Signalverstärkung

$$\eta := \frac{I_{verstärkt}}{I_{unverst.}} - 1$$

gegeben durch :

$$\eta = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \cdot \frac{W_2 - W_o}{W_o + 2W_{1C} + W_2} \qquad \text{II,16}$$

Bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung gilt wegen II,9-11

$$W_2 : W_{1C} : W_o = 6 : 4 : 1$$

somit ist

$$\eta = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \cdot \frac{1}{2}$$

Aus den Gleichungen II,9-11 läßt sich auch die Abhängigkeit der Signalverstärkung von der Korrelationszeit t_c berechnen. Dies ist in Bild 5 für verschiedene Feldstärken von H_o dargestellt.

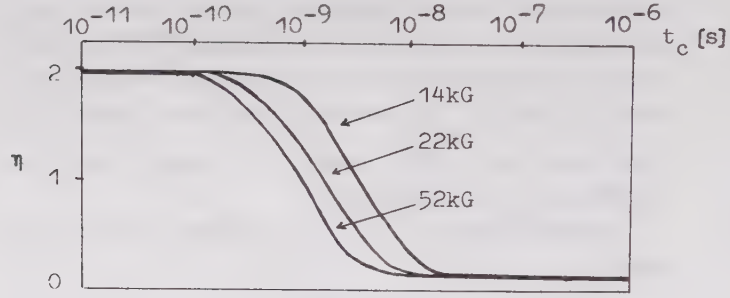


Bild 5 (aus(4))

Bei niederviskosen Proben mit $t_c < 10^{-10}$ s ist deshalb die maximal erreichbare Intensitätsvergrößerung von $\eta_o = 1.989$ zu erwarten, sofern die Relaxation rein dipolarer Natur ist. Nach (4) läßt sich die dipolare Relaxationszeit aus der Gesamtrelaxationszeit nach folgender Gleichung ermitteln:

$$T_{1DD} = T_{1G} \frac{\eta_o}{\eta_{gemessen}} \qquad \text{II,17}$$

d.) Die Spin-Rotationsrelaxationszeit

Bei der Relaxation von ^{13}C-Kernen ist außer dem dipolaren Mechanismus in den allermeisten Fällen nur der Beitrag der Spin-Rotations-Relaxationsrate von Bedeutung. Das lokale Magnetfeld am Ort des Kohlenstoffkerns wird in diesem Fall durch den Ringstrom der Elektronen im rotierenden Molekül erzeugt (Beispiel 2 auf Seite 4). Für einen ^{13}C-Kern in einem zylindersymmetrischen Molekül ist die Spin-Pot.-Rel.-zeit gegeben durch (9) :

$$1/T_{1SR} = \frac{2kT}{3\hbar^2}\left[(I_{/\!/}C_{/\!/})^2(\tau_{/\!/}/I_{/\!/}) + 2(I_\perp C_\perp)^2(\tau_\perp/I_\perp)\right] \qquad \text{II,18}$$

hier sind

$I_{/\!/}, I_\perp$ die Trägheitsmomente parallel und senkrecht zur Symmetrieachse

$C_{/\!/}, C_\perp$ die Spinrotationskopplungskonstanten parallel und senkrecht zur Symmetrieachse

$\tau_{/\!/}, \tau_\perp$ die Drehimpulskorrelationszeiten für die Rotationen um die Symmetrieachse ,bzw. einer Achse senkrecht dazu.

Da dieser Mechanismus seine Ursachen auch in der inneren Rotation von Molekülteilen haben kann, erwartet man einen Einfluß des Hinderungspotentials auf T_{1SR}. Zens und Ellis (10) und später auch Tancredo et al. (11) konnten aber keine Theorie über die Abhängigkeit der Spin-Rot.-Rel.-zeit vom Hinderungspotential erarbeiten.

Während Zens und Ellis einen empirischen linearen Zusammenhang angeben:

$$V_{ir} = \frac{T_{1SR} - 25.61}{9.783} \qquad \text{II,19}$$

finden Tancredo und Mitarbeiter eine Abweichung von der Linearität.

e.) Das Hinderungspotential und T_{1DD} –

Ziel dieses Abschnittes ist es, den Einfluß des Hinderungspotentials auf T_{1DD}, das heißt wegen Glg. II,15 auf t_c zu ermitteln. Wir setzen voraus, daß Molekülrotationen und innere Rotation als Diffusionsprozesse beschrieben werden können. Dazu dienen drei Diffusionskonstanten $D_{1,2,3}$ für die Molekülrotationen und eine Konstante D_{ir} für die innere Rotation.

Woessner und Mitarbeiter (1) geben für ein Molekül, bei welchem ein innerer Rotator im Winkel α an einen Molekülrest mit Axialsymmetrie ($D_1 \neq D_2 = D_3$) gebunden ist , folgende Gleichung (hier in der Notation von Collins und Mitarbeitern(12)

$$t_c = \frac{A_1}{6D_\perp} + \frac{A_2 + A_3}{6D_\perp + D_{ir}} + \frac{B_1}{5D_\perp + D_\parallel} + \frac{B_2 + B_3}{5D_\perp + D_\parallel + D_{ir}}$$

$$+ \frac{C_1}{2D_\perp + 4D_\parallel} + \frac{C_2 + C_3}{2D_\perp + 4D_\parallel + D_{ir}} \qquad \text{II,20}$$

Hier sind $D_{\parallel}$ und $D_{\perp}$ die Diffusionskonstanten parallel und senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls,
ferner für $m := \cos\alpha$, $n := \cos\beta$ (β Winkel zwischen CH_3-Achse und CH-Bindung)

$$A_1 = \frac{1}{16}(1-3m^2)^2(1-3n^2)^2$$

$$B_1 = \frac{3}{4}m^2(1-m^2)^2(1-3n^2)^2$$

$$C_1 = \frac{3}{16}(1-m^2)^2(1-3n^2)^2$$

$$A_2 = \frac{2}{9}m^2n^2(1-m^2)^2(1-n^2)^2$$

$$B_2 = \frac{3}{2}(4m^4-3m^2+1)(1-n^2)n^2$$

$$C_2 = \frac{3}{2}(1-m^4)(1-n^2)n^2$$

$$A_3 = \frac{9}{32}(1-m^2)^2(1-n^2)^2$$

$$B_3 = \frac{3}{8}(1-m^4)(1-n^2)^2$$

$$C_3 = \frac{3}{32}(m^4+6m^2+1)(1-n^2)^2$$

Eine Theorie, welche eine vollständige Rotationsanisotropie mit einbezieht, konnte allerdings bisher noch nicht entwickelt werden.

Benützt man die Näherung einer isotropen Bewegung ($D_{\parallel} = D_{\perp} := D_{iso}$), so vereinfacht sich Glg.II,20:

$$t_c = \frac{A_1 + B_1 + C_1}{6\, D_{iso}} + \frac{A_2 + A_3 + B_2 + B_3 + C_2 + C_3}{6\, D_{iso} + D_{ir}}$$

II,21

dann ist

$$D_{ir} = \frac{A_2 + A_3 + B_2 + B_3 + C_2 + C_3}{t_c - \frac{A_1 + B_1 + C_1}{6\, D_{iso}}} - 6D_{iso} \qquad \text{II,22}$$

Aus den Korrelationszeiten von ^{13}C-Kernen des Molekülgerüsts läßt sich D_{iso} nach der einfachen Gleichung bestimmen (13) :

$$t_{c,Gerüst} = \frac{1}{6\, D_{iso}} \qquad \text{und damit}$$

$$D_{iso} = \frac{\gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{6\, r_{CH}^6} \cdot T_{1D\alpha} \qquad \text{II,23}$$

$T_{1D\alpha}$ ist die dipolare Relaxationszeit eines Gerüstkohlenstoffkerns, multipliziert mit der Anzahl der an ihn gebundenen Wasserstoffatome.

Um den Anisotropiegrad der Rotationsdiffusion abzuschätzen, müßte man die Relaxationszeiten zweier Kerne bestimmen, welche nicht auf derselben Haupträgheitsachse liegen. Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, $D_{\perp}$ aus der Linienbreite einer nicht entarteten Schwingung im Ramanspektrum, oder aus dielektrischen Relaxationsmessungen zu bestimmen. Leider ist man aber, wie wir weiter unten sehen werden, bei der Ermittlung des Hinderungspotentials auf sehr genaue Diffusionsdaten angewiesen. Alle Parameter, die einen Einfluß auf die Dynamik in der flüssigen Phase haben, wie z.B. Temperatur, Konzentration im Lösungsmittel, Probengeometrie, Rotationsfrequenz des Proberöhrchens u.s.w. müßten daher bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden identisch sein.

Tert.-Butylchlorid ist ein Molekül, dessen Rotationsdiffusion ^{13}C-NMR-spektroskopisch nicht ermittelt werden kann. Leider konnte aus den oben genannten Gründen die Behinderung der Methylrotation unter Zuhilfenahme einer Relaxationsmessung im Dielektrikum (14) nicht bestimmt werden (siehe Kapitel V,b). Bei den anderen hier untersuchten Molekülen Ethylchlorid und Isopropylchlorid wurden D_{iso}-Daten aus den Gleichungen II,23 zur weiteren Auswertung herangezogen.

Für die Beschreibung der inneren Rotation stehen nun zwei verschiedene Modelle zur Verfügung :

1.) die Methylgruppe springt zufällig zwischen den 3 äquivalenten Gleichgewichtspositionen hin und her. Dann ist die Sprungrate R_i gegeben durch

$$R_i = 2/3\ D_{ir} \qquad \text{II,24}$$

2.) im stochastischen Modell für kleine Winkeländerungen um die Methylachse gilt

$$R_i = D_{ir} \qquad \text{II,25}$$

Ladner und Mitarbeiter (15) geben einen Chi-Test für die Gültigkeit des Sprungmodells an :

$$X = \frac{1}{R_i} \left(\frac{3\,(kT)^{1/2}}{2\pi I^{1/2}} \right) > 5 \qquad \text{II,26}$$

Diese Bedingung ist für $R_i \leqq 8 \cdot 10^{11}\ s^{-1}$ erfüllt. Wir können hier schon feststellen: Je stärker die Behinderung der Torsion ist, umso kleiner ist die Rate R_i der $2\pi/3$-Sprünge. Da wir bei CH_3CH_2Cl und $(CH_3)_2CHCl$ Potentiale größer als 12kJ/Mol erwarten, wurde hier das Sprungmodell benutzt.

Der Zusammenhang zwischen R_i und dem Hinderungspotential wird von den meisten Autoren als Aktivierungsprozeß aufgefaßt (2,12,15,16,17,18).

Die Arrheniusgleichung $A = A_o \cdot e^{-E_a/RT}$ II,27a

wird dabei zur Bestimmung von V_{ir} herangezogen:

$$R_i = R_{i_o} \cdot e^{-V_{ir}/RT} \qquad \text{II,27b}$$

$$\text{mit } R_{i_o} = 3/2 \left(\frac{kT}{I_{Me}} \right)^{1/2} \qquad \text{II,28}$$

R_{i_o} ist die Rotationsfrequenz eines freien Methylfragments,

I_{Me} das Trägheitsmoment einer Methylgruppe um ihre Symmetrieachse

Um die Brauchbarkeit von Gleichung II,27b zu überprüfen, ist es notwendig, temperaturvariierte Messungen durchzuführen. Wenn der Funktionswert der Regressionsgeraden

$$\ln R_i(T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{II,29}$$

an der Achse $1/T = 0$ innerhalb des Vertrauensintervalls gleich $\ln R_{i_o}$ ist, (d.h. $R_{i_o} = A$) kann man

$$\ln \left(\frac{R_i(T)}{R_{i_o}} \right) = - \frac{V_{ir}}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{II,30}$$

als Ursprungsgerade anpassen und erhält dadurch eine größere Genauigkeit für V_{ir}. Daß dieses Vorgehen bei Potentialen größer als 12 kJ/Mol notwendig ist, kann man an Bild 6 erkennen, in dem die Abhängigkeit des H.-Potentials von dem Quotienten $T_{1DD}/T_{1D\alpha}$,der experimentell ermittelten Parameter gezeigt wird.

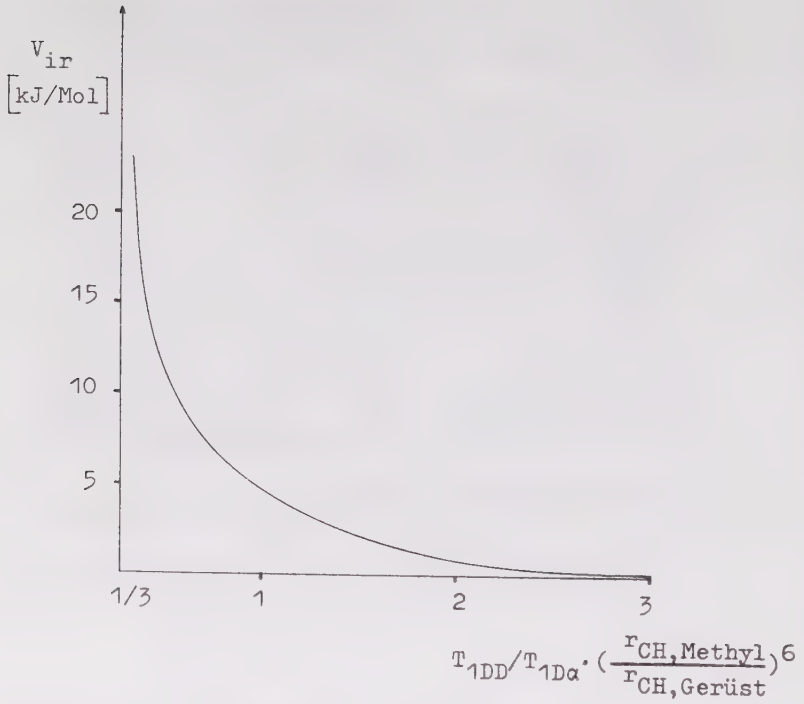


Bild 6 : Die Abhängigkeit des Hinderungspotentials von $T_{1DD}/T_{1D\alpha}$ (unter Berücksichtigung der verschiedenen C-H-Abstände)

Zu Bild 6 :

Kuhlmann und Grant (16) haben gezeigt, daß der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zwischen einem Methylproton und dem ^{13}C-Kern bei freier innerer Rotation für jedes Proton um den Faktor $1/2(1-3\cos^2\beta)$ reduziert wird. Ist β der Tetraederwinkel, ergibt dies den Faktor 1/3. Die Relaxationszeit hängt jedoch vom Quadrat des Operators ab, so daß eine neunfache Verringerung der Effektivität pro Bindung auftritt. Bei einem starren Molekül ist die Relaxationsrate des Methylkohlenstoffs pro C-H-Bindung gleich $T_{1D\alpha}^{-1}$.
Dadurch sind uns die theoretischen Grenzen für die dipolare Rel.-zeit T_{1DD} des Methyl-^{13}C-Kerns gegeben:

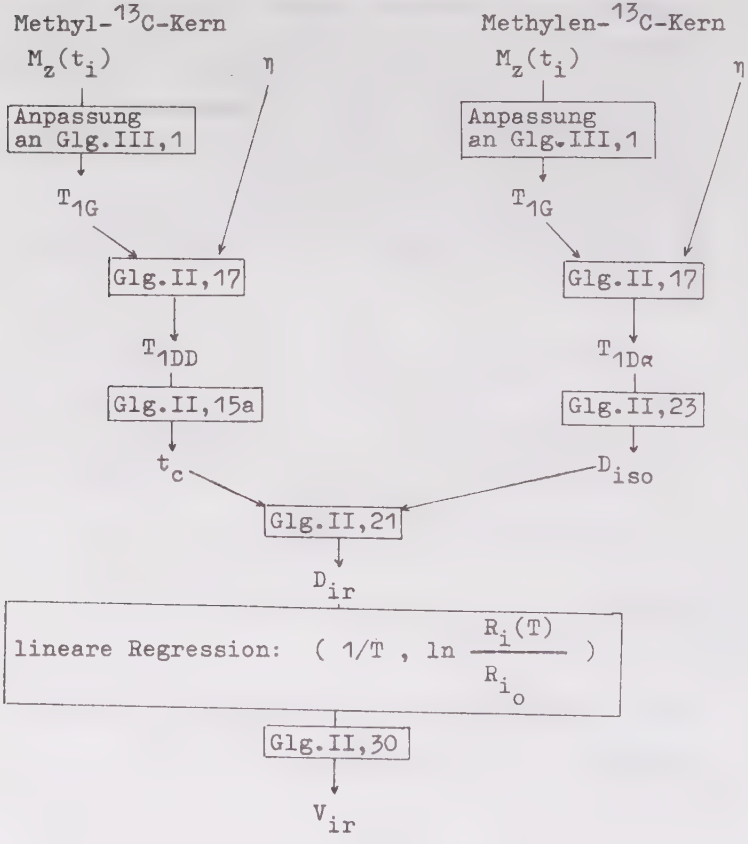
$$1/3\ T_{1D\alpha} \leqq T_{1DD} \leqq 3\ T_{1D\alpha}$$

starres Molekül — freie Drehbarkeit

III.) Experimentelles

a.) Arbeitsplan zur Bestimmung von V_{ir} –

Zur Ermittlung der Torsionspotentiale wurden von Ethylchlorid und Isopropylchlorid die Gesamtrelaxationszeiten und $^{13}C-\{H\}$-Overhauserverstärkungen der Methyl- und Methylenkohlenstoffe bei vier verschiedenen Temperaturen gemessen. Das weitere Vorgehen kann dem folgenden Blockschema entnommen werden.



b.) verwendete Geräte

Alle Messungen wurden auf einem Bruker SXP-Kernspinresonanzimpulsspektrometer bei einer ^{13}C-Frequenz von 22.63 MHz durchgeführt. Das Feld wurde durch einen internen Deuteriumlock mit Deuterochloroform stabilisiert. Zur Signalverarbeitung diente ein BNC-12 Computer der Firma Nicolet-Instruments mit einer Kapazität von 8K zur Aufnahme des Abfallsignals. Die Temperatur wurde durch einen Bruker-B-ST 100/700 geregelt und innerhalb $\pm 1^{o}C$ konstant gehalten.

c.) Messung der Relaxationszeiten

Zur experimentellen Ermittlung von Relaxationszeiten stehen in der Kernresonanzspektroskopie mehrere Methoden zur Auswahl. Die drei wichtigsten will ich hier aufzeigen:

1.) die 180^{o}-t_i-90^{o}-Methode

Hier wird nach derInversion der makroskopischen Gleichgewichtsmagnetisierung M_∞ in die (-z)-Richtung durch einen 180^{o}-Puls ihr Wiederaufbau in (+z)-Richtung durch einen 90^{o}-Puls zu verschiedenen Zeiten t_i gemessen. Dieser Vorgang wird durch die Gleichung

$$M_z(t_i) = M_\infty (1 - 2e^{-t_i/T_1}) \qquad \text{III,1}$$

beschrieben.

2.) $(90^{o})_n$-t_i-90^{o}-Folge (progressive saturation, PS)

Durch mehrere kurz hintereinander geschaltete 90^{o}-Pulse wird ein Gleichgewicht zwischen dem

Sättigungseffekt, hervorgerufen durch die RF-Pulse, und der Relaxation hergestellt. Der Wiederaufbau der Magnetisierung nach dieser Pulsfolge wird wie bei allen anderen Methoden durch einen 90°-Puls zu verschiedenen Zeiten t_i gemessen.

Es gilt $$M_z(t_i) = M_\infty (1 - e^{-t_i/T_1}) \qquad \text{III,2}$$

3.) (90°-HSP-t_i-90°)-Folge (saturation recovery, SR)

Nach Drehung von M_∞ in die xy-Ebene wird durch einen Feldgradienten-Puls (HSP, homogenity spoiling pulse) die transversale Magnetisierung zerstört. Im übrigen ist diese Methode identisch mit 2.) Der Wiederaufbau von M_∞ wird daher auch durch die Gleichung III,2 beschrieben.

Da man bei der Sättigungsfolge (PS) zwischen den n Sättigungspulsen warten muß, bis die transversale Magnetisierung verschwunden ist, kann man diese Methode nur dann anwenden (und wird sie dann auch gegenüber Methode 3 wegen ihrer einfachen Durchführung bevorzugen) wenn $T_2 < T_1$ ist.

Aus der Betrachtung von Bild 6 im vorigen Abschnitt ist klar, daß wir die Pulssequenz, die die genauesten Ergebnisse liefert, wählen müssen. Levy und Peat (19) kommen in ihrer Arbeit zu dem Schluß, daß dies für die 180°-t_i-90°-Methode der Fall ist, obwohl sie gerade bei langen Relaxationszeiten hohe Anforderungen an die Langzeitstabilität des Gerätes stellt. Die Dauer eines solchen Experiments ist durch folgende Gleichung gegeben.

$$T = N \left[E(AT + PD) + \sum_{i=1}^{N} t_i \right] \qquad \text{III,3}$$

Dabei sind
N die Anzahl der akkumulierten Übergänge

E die Anzahl der verschiedenen Wartezeiten t_i

AT die Dauer der Aufnahme eines freien Induktionssignals

PD die Wartezeit zwischen den Pulssequenzen

Für eine in dieser Arbeit typische Rel.-zeit von 20 s erhält man mit PD = 200 s
AT = 27 s
N = 15
E = 10
eine Meßzeit von ungefähr 10 Stunden. Dies liegt weit über der für die beiden anderen Methoden erforderliche Dauer: PS : 30 min
SR : 90 min

Die in (19) aufgeführten Fehlerquellen bei der Bestimmung von Relaxationsraten sind:

1.) Probenbereitung
2.) Temperaturschwankungen
3.) Empfindlichkeitsschwankungen des Spektrometers
4.) Fehljustierungen der Pulswinkel und Abstand $\omega_{Puls} - \omega_{^{13}C}$
5.) Datenverarbeitung

zu 1.)
Ist das Probevolumen größer als das von der Spule umgebene, so kann durch Selbstdiffusion in der Flüssigkeit eine scheinbare Verkürzung der Relaxationszeiten auftreten, die sich jedoch erst bei T_1-Werten > 50 s in größerem Maße bemerkbar

macht. Die längste Rel.-zeit, die in dieser Arbeit zur Auswertung benutzt wurde , ist jedoch 35.5 s.
Eine Verfälschung der Daten durch die translatorische Diffusion sollte auch durch einen nicht-exponentiellen Verlauf des Wiederaufbaus von M_∞ (Glg.III,1) erkennbar sein. Üblicherweise wird zur Bestimmung von T_1 Glg.III,1 logarithmiert:

$$\ln\left(\frac{M_\infty - M_z(t_i)}{2M_\infty}\right) = -1/T_1 \cdot t_i \qquad \text{III,4}$$

Die Regressionsgerade besitzt als Steigung die negative Relaxationsrate. Dieses bequeme Verfahren hat den Nachteil, daß mit t_i auch die Fehlerintervalle wachsen, so daß man eine Abweichung der experimentellen Kurve von III,1 schwer erkennen kann.
Deshalb wurde hier eine 2-Parameter-Anpassung von T_1 und M_∞ an Gleichung III,1 durchgeführt. Standardabweichungen von weniger als 2% bzw. 5% für T_1 und M_∞ stellen einen exponentiellen Verlauf der Relaxation sicher.
Ein großes freies Volumen über der Probe hat einen Flüssigkeits-Gas-Austausch zur Folge, der durch die Rotation des Proberöhrchens noch verstärkt wird und bei höheren Temperaturen ebenfalls zu einer Verkürzung der Relaxationszeiten beiträgt, da nun der Spin-Rotations-Mechanismus an Bedeutung gewinnt. Die Gesamtrelaxationsrate besitzt bei tieferen Temperaturen einen linearen Verlauf, von dem sie mit zunehmender Temperatur wegen des komplizierten Zusammenspiels von T_{1DD}, T_{1SR}, η , Flüssigkeits-Gas-Austausch und Selbstdiffusion allmählich abweicht. Die Bilder 10,11, 12 und 13 in Kapitel IV zeigen, daß die dipolaren

Relaxationsraten weniger von der Linearität abweichen als T_{1G} und T_{1SR}.

Die Bestimmung des Torsionspotentials, wie sie im vorigen Kapitel beschrieben wurde, basiert auf Relaxationsmessungen verschiedener ^{13}C-Kerne in einem Molekül. Nach II,5 geht die Dynamik des Winkels θ zwischen Kernverbindungsvektor und Magnetfeldrichtung in die Relaxationsrate ein. Die Sprungrate der Methylgruppe, deren Ermittlung Ziel dieser Untersuchung ist, bewirkt allein den Unterschied zwischen den Rel.-raten von Kernen des Gerüsts und dem ^{13}C-Kern des inneren Rotators. Die unter 1.) aufgeführten Fehlerquellen sind systematischeer Natur, die auf alle Messungen gleichermaßen wirken und auf den Quotienten $T_{1DD}/T_{1D\alpha}$ keinen wesentlichen Einfluß haben.

zu 2.) Temperaturschwankungen
Die Temperatur des Kühlgases (Luft, unterhalb von 263°K N_2) wird mit einem Thermofühler gemessen und durch eine in der Regelstrecke befindliche Heizspirale konstant gehalten. Dabei treten kurzzeitige Schwankungen innerhalb weniger Sekunden von maximal 1°C auf. Da pro Linie mindestens 15 Übergänge aufaddiert wurden, ist diese Fehlerquelle bei einem durchschnittlichen Temperaturgradienten von 0.5 s/°C und wegen der Wärmeabsorptionsträgheit der Probe zu vernachlässigen.

zu 3.) Empfindlichkeitsschwankungen
Kurzzeitige Empfindlichkeitsschwankungen können durch eine ausreichende Zahl N der akkumulierten Signale ausgeglichen werden. Da aber N proportional zur Gesamtdauer des Experiments ist, sind wir zu einem Kompromiß bei der Eliminierung von Kurz-und

Langzeitinstabilitäten gezwungen. Um ein maximales Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen, wurde daher jede ^{13}C-Resonanz einzeln gemessen. Dabei kann man mit der Sendefrequenz bis auf wenige Hertz an die Linie herangehen und durch ein schmalbandiges Eingangsfilter von 100Hz das Rauschen schon weitgehend unterdrücken. Wie wir weiter unten sehen werden, führt diese Methode auch aus anderen Gründen eine Erhöhung der Genauigkeit mit sich.
Langzeitstabilität heißt hier hauptsächlich Konstanz der Magnetfeldstärke und der Feldhomogenität. Diese läßt sich durch ein automatisches Shimming des Feldgradienten senkrecht zur Magnetfeldrichtung erreichen, wenn das Deuteriumsignal des inneren Standards stark genug ist, wenn also genügend deuteriertes Lösungsmittel in der Probe enthalten ist, was andererseits auf Kosten der Intensität des ^{13}C-Signals geht.
Zur Überprüfung der Langzeitstabilität wurden jeweils am Ende der Messungen 270°-und 90°-Signale aufgenommen und mit den am Anfang der Experimente erhaltenen Linien in Intensität und Breite verglichen. Zu weiteren Auswertungen wurden dann nur diejenigen Ergebnisse verwendet, bei welchen die Abweichungen höchstens 5% betrugen.

zu 4.) Fehljustierung der Pulswinkel
Nach Jones (20) gilt für die Zeitabhängigkeit der z-Magnetisierung nach deren Drehung um den Winkel Ψ um die Richtung des effektiven Feldes

$$H_{eff} = (\Delta H^2 + H_1^2)^{1/2}$$

mit ΔH Abstand des Pulses von der Resonanzfrequenz
H_1 Pulsleistung
(zum Einsetzen in diese Gleichung rechnet man ΔH und H_1 in Einheiten der Magnetfeldstärke um).

$$M_z(t) = \frac{M_\infty\left[(1-e^{-t/T_1}) + k(1-e^{-PD/T_1})e^{-t/T_1}\right]}{1 - k^2 e^{-PD/T_1}\, e^{-t/T_1}} \qquad \text{III,5}$$

mit $k = \sin^2\phi + \cos\psi\cos^2\phi$

und $\tan\phi = \Delta H/H_1$ III,6

somit ist k ein Maß für die Ungenauigkeit des RF-Pulses.

$H_1 \gg \Delta H$, $\psi = 180^\circ$ und $PD \geq 5T_1$ sind die Bedingungen für die 180°-t_i-90°-Methode, mit denen sich Glg.III,5 zu Glg.III,1 vereinfacht.

Für die in dieser Arbeit übliche Pulsdauer von 30 µs ($\hat{=}$ 16 Gauß) für die π-Pulse und ΔH-Werten von 40 Hz ($\hat{=}$ 0.04 Gauß) wird ϕ in III,6 = 0.14°, somit ist $k = \cos\psi$.

Die Genauigkeit der Inversions-Aufbau-Methode hängt nur von der exakten Justierung der Pulswinkel ab. Mit Hilfe einer zu 60% mit ^{13}C-Kernen angereicherten CS_2-Probe konnte nun der π-Puls sehr genau eingestellt werden.
Bei einer Pulsdauer von 30 µs und einer Fehleinstellung von maximal $\pm$ 1 µs ergibt dies einen Fehler für ψ von 6° und somit für

$$\Delta k = \left|\cos 180^\circ \pm \cos 174^\circ\right| < 0.006$$

Aus III,5 erhält man mit $PD \geq 5T_1$, $H_1 \gg \Delta H$

$$M_z(t) = M_\infty\,(1-(1-k)e^{-t/T_1})$$

dann gilt für den Justierfehler in $M_z(t)$:

$$\Delta M_z(t) = \left|\frac{\partial M_z(t)}{\partial k}\right| \Delta k = 0.006\, M_\infty \cdot e^{-t/T_1}$$

zu 5.) Datenverarbeitung

Für genaue T_1-Bestimmungen ist es notwendig, daß genügend Datenpunkte die Resonanzlinie beschreiben, um sicherzustellen, daß das Maximum der Kurve nicht verfälscht wird. Bei einer Aufnahmekapazität von 8K entfallen je 4K Datenpunkte auf die Absorptions- und Dispersionslinie. Dies ergibt bei einer Spektralbreite von 200 Hz eine Dichte von 20.48 Punkte/Hz. Unter der Voraussetzung, daß das Resonanzsignal eine Lorentzkurve ist:

$$I(\omega) = \frac{H_1 \cdot T_2}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2} \qquad \text{III,7}$$

resultiert daraus bei $T_2 \approx 2$ s ein Fehler von weniger als 0.3%

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde jedes Abfallsignal durch eine exponentiell abfallende Apodisationsfunktion gedämpft, wodurch alle Linien um 1 Hz verbreitert wurden. Da diese Manipulation alle Signale gleichermaßen veränderte, trat dadurch keine zusätzliche Fehlerquelle auf.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die zufälligen Fehler, die sich ja in erster Linie auf den Quotienten $T_{1DD}/T_{1D\alpha}$ auswirken, größtenteils Empfindlichkeits- und Stabilitätsschwankungen des Spektrometers zuzuschreiben sind.

d.) Die Kern-Overhauser-Verstärkung

Um den Anteil der dipolaren Kopplung am Relaxationsmechanismus, und damit T_{1D} zu bestimmen, mißt man die Intensitätsverstärkung η der Resonanzlinie bei Entkopplung der Protonen. Strahlt man gleichzeitig mit dem $\pi/2$-Puls die Protonenfrequenz über die Dauer AT der Datenaufnahme ein und wartet anschließend genügend lange ($\sim 5T_1$) bis das System wieder völlig im Gleichgewicht ist, bevor man den nächsten Meßimpuls sendet, so kann man ein von ^{1}H-Spins entkoppeltes Signal ohne Overhauserverstärkung registrieren.
Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß man vor der leichteren Aufgabe steht, zwei Singuletts mit gleichen Halbwertsbreiten in ihrer Größe zu vergleichen. Bild 7 zeigt schematisch die Durchführung dieses als "gated decoupling" bezeichneten Experiments.

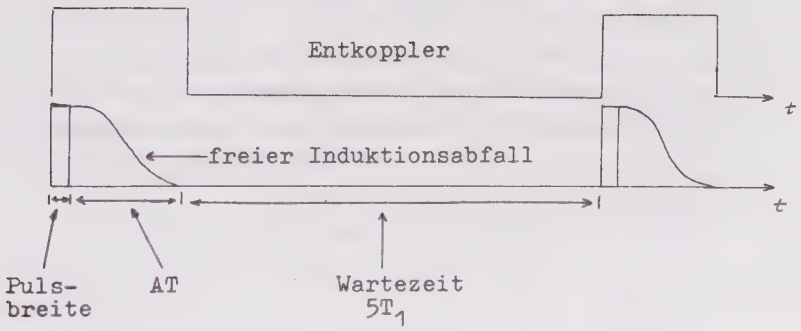


Bild 7 : "gated decoupling" zur Entkopplung ohne Overhauserverstärkung

Die Entkopplungsleistung muß dabei so groß sein, daß die $^{13}C-\{H\}$-Linienbreite minimal wird. Es zeigte sich, daß dafür 1 Watt ausreicht, ohne daß dabei Probleme bei der Temperaturregelung auftraten.
Somit hängt die Genauigkeit bei diesem Experiment wegen seiner relativ kurzen Meßzeit von zufälligen Schwankungen der Geräteparameter ab, die sich durch Akkumulation von Übergängen herausmitteln lassen.

e.) Als Maß für die Magnetisierungen M_∞, $M_z(t)$ stehen folgende 4Größen zur Verfügung:

1.) Intensität der Linie nach der Fouriertransformation
2.) Integral der Linie nach der Fouriertransformation
3.) Produkt aus Intensität und Halbwertsbreite
4.) Anfangsamplitude des FID vor der Fouriertransformation

Alle vier Methoden wurden auf die Reproduzierbarkeit der aus ihnen ermittelten T_1- und η-Daten hin überprüft, mit dem Ergebnis, daß die Kombination aus Intensität und Halbwertsbreite die kleinsten Abweichungen lieferte.

f.) Meßtechnisches

Die Konzentration der Proben

CH_3CH_2Cl

$(CH_3)_2CHCl$

und $(CH_3)_3CCl$

im Lösungsmittel $CDCl_3$ war jeweils 25 Vol-%.

Nach Kondensation im 10-mm-Proberöhrchen wurde die Substanz mehrmals ausgefroren und der Restsauerstoff abgesaugt, anschließend wurde das Röhrchen abgeschmolzen.

Die Temperaturen waren :

bei CH_3CH_2Cl : 243°K, 263°K, 283°K, 303°K

bei $(CH_3)_2CHCl$: 263°K, 283°K, 308°K, 328°K

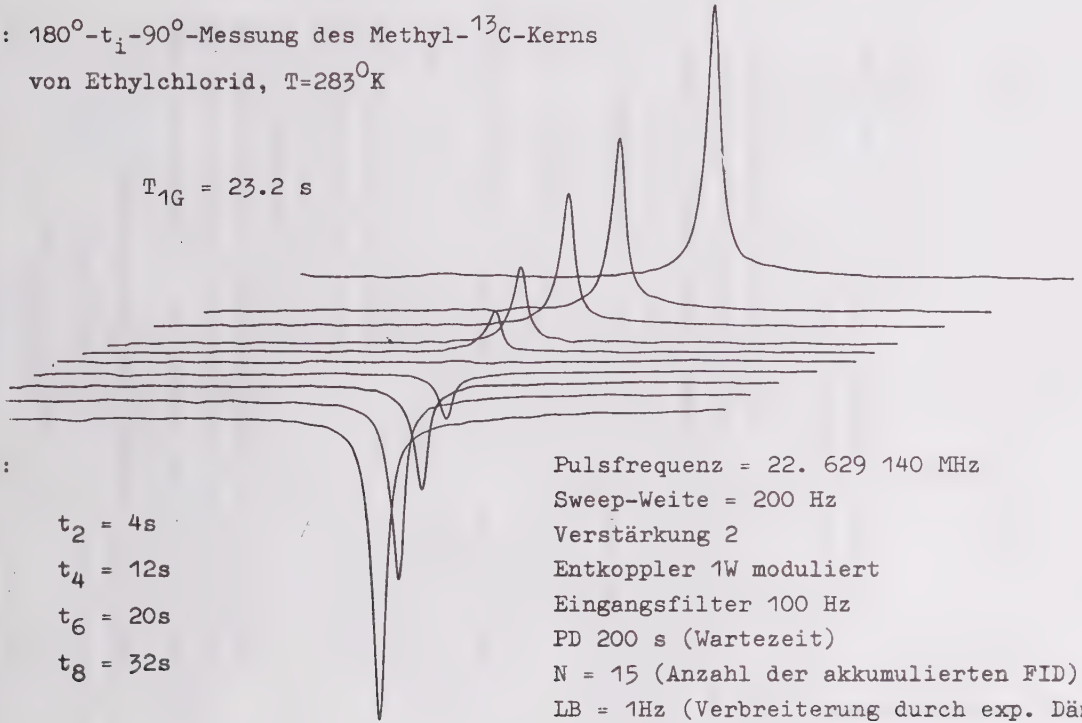
bei $(CH_3)_3CCl$: 311°K

Die Sweepweite betrug bei allen Messungen 200 Hz.

Bild 8 zeigt ein typisches 180°-t_i-90°-Experiment, aufgenommen vom ^{13}C-Kern der Methylgruppe von Ethylchlorid bei 283°K.

In Bild 9 ist die Aufnahme der Overhauserverstärkung des gleichen Kerns bei gleicher Temperatur zu sehen.

Bild 8 : 180°-t_i-90°-Messung des Methyl-^{13}C-Kerns von Ethylchlorid, T=283°K



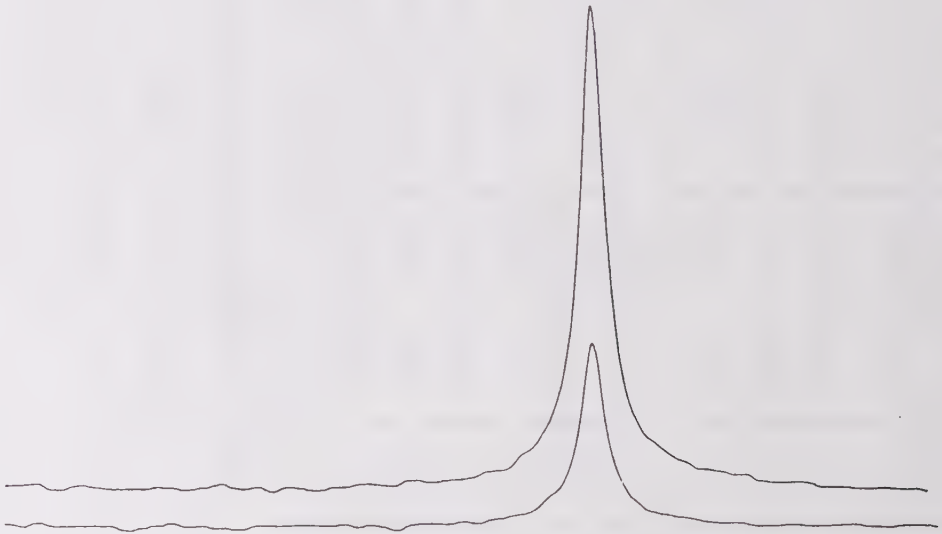
t_i-Werte:

t_1 = 0s t_2 = 4s
t_3 = 8s t_4 = 12s
t_5 = 16s t_6 = 20s
t_7 = 24s t_8 = 32s
t_9 = 40s

Pulsfrequenz = 22. 629 140 MHz
Sweep-Weite = 200 Hz
Verstärkung 2
Entkoppler 1W moduliert
Eingangsfilter 100 Hz
PD 200 s (Wartezeit)
N = 15 (Anzahl der akkumulierten FID)
LB = 1Hz (Verbreiterung durch exp. Dämpf.)
Analogfilter 2 Hz/cm
$t_p(180^{\circ})$ = 32 µs

Bild 9 : Overhauserverstärkung des Methyl-^{13}C-Kerns von Ethylchlorid T=283°K

η = 1.76



IV.) Ergebnisse

In Tabelle 1 stehen Relaxationszeiten, Overhauserverstärkungen, dipolare Relaxationszeiten der beiden Kohlenstoffe von Ethylchlorid; Tabelle 2 enthält die entsprechenden Daten von Isopropylchlorid.

CH_3-			
T [°K]	T_{1G} [s]	$\eta \pm .01$	T_{1DD} [s]
243	14.77 ± 0.1	1.99_6	14.77 ± 0.1
263	19.10 ± 0.1	1.87_2	20.3 ± 0.15
283	23.2 ± 0.1	1.76_2	26.2 ± 0.20
303	26.1 ± 0.2	1.59_3	32.6 ± 0.3
$-CH_2Cl$			
T [°K]	T_{1G} [s]	$\eta \pm .01$	T_{1DD} [s]
243	20.7 ± 0.1	1.88_9	21.7 ± 0.15
263	26.7 ± 0.15	1.79_4	29.66 ± 0.24
283	31.1 ± 0.3	1.61_5	38.3 ± 0.44
303	34.4 ± 0.3	1.44_2	47.5 ± 0.53

Tabelle 1 : Relaxationsdaten von Ethylchlorid

$(CH_3)_2$-			
T [°K]	T_{1G} [s]	$\eta \pm .01$	T_{1DD} [s]
263	9.03 ± 0.03	1.98_5	9.0 ± 0.05
283	11.9 ± 0.08	1.98_2	11.9 ± 0.1
308	15.2 ± 0.16	1.87_4	16.1 ± 0.2
328	15.4 ± 0.1	1.62_4	18.9 ± 0.26
-CHCl			
T [°K]	T_{1G} [s]	$\eta \pm .01$	T_{1DD} [s]
263	23.33 ± 0.1	1.76_4	26.3 ± 0.32
283	29.5 ± 0.2	1.70_3	34.5 ± 0.47
308	35.5 ± 0.3	1.50_9	46.8 ± 0.74
328	32.6 ± 0.4	1.20_2	53.9 ± 1.1

Tabelle 2 : Relaxationsdaten von Isopropylchlorid.

Die Fehler in den Relaxationszeiten sind einfache Standardabweichungen.

Die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Relaxationsdaten sind in den Bildern 10-13 graphisch dargestellt. Dabei sind anstatt der Rel.-zeiten die Rel.-raten gezeichnet, weil diese sich entsprechend $1/T_{1G} = 1/T_{1DD} + 1/T_{1SR} + 1/T_{1andere}$ additiv verhalten.

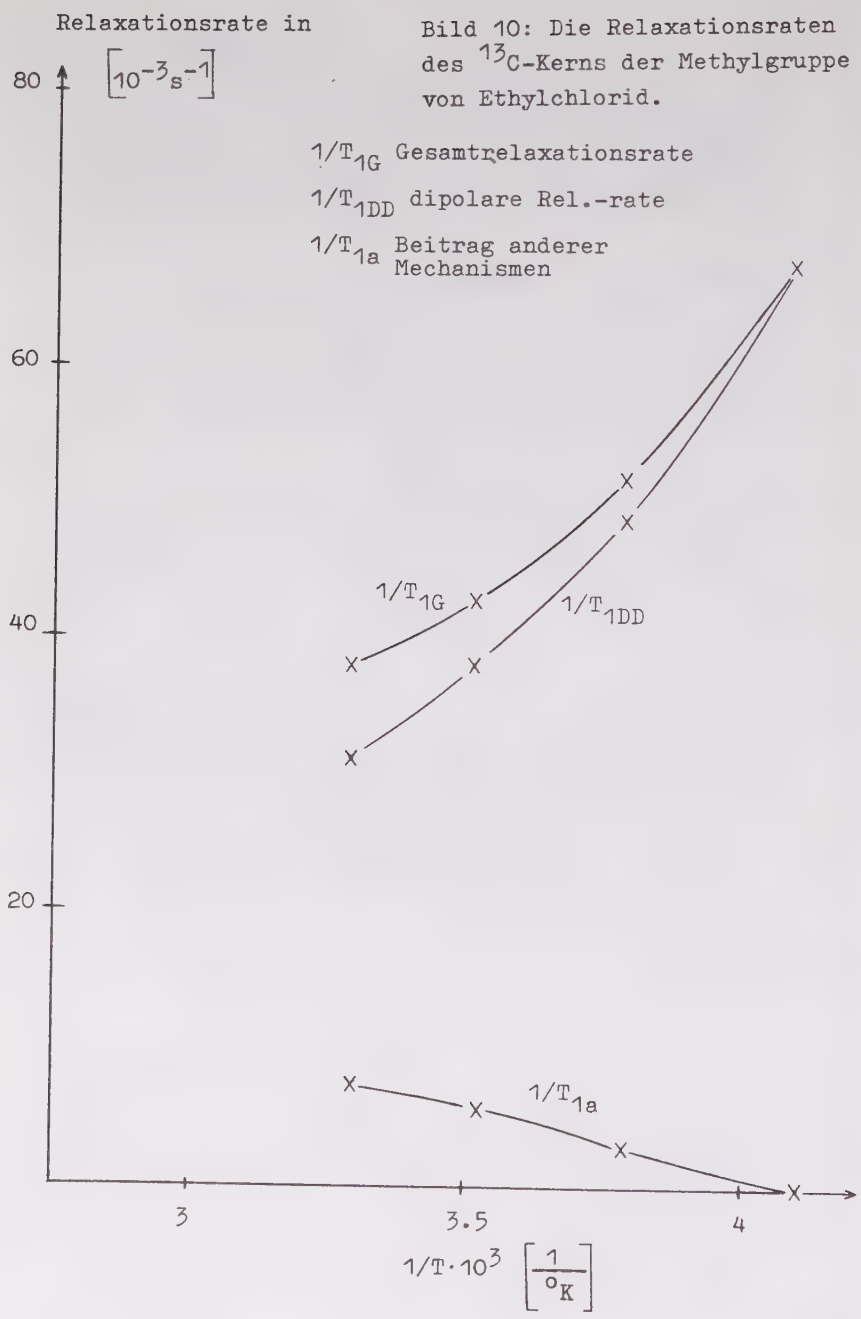


Bild 10: Die Relaxationsraten des ^{13}C-Kerns der Methylgruppe von Ethylchlorid.

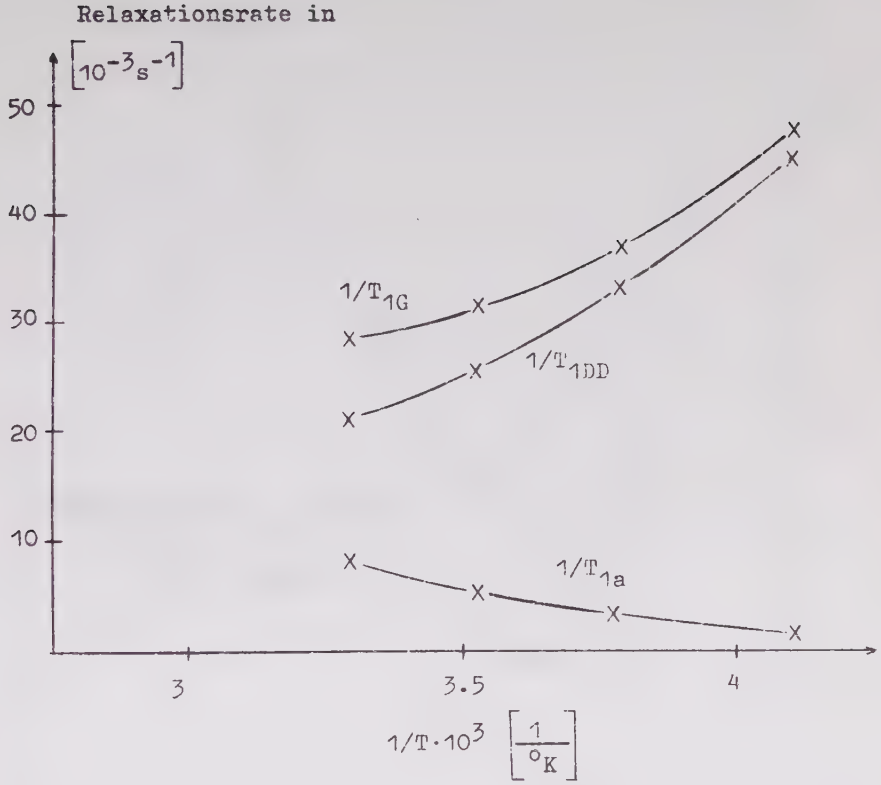


Bild 11: Relaxationsraten des ^{13}C-Kerns der Methylengruppe von Ethylchlorid

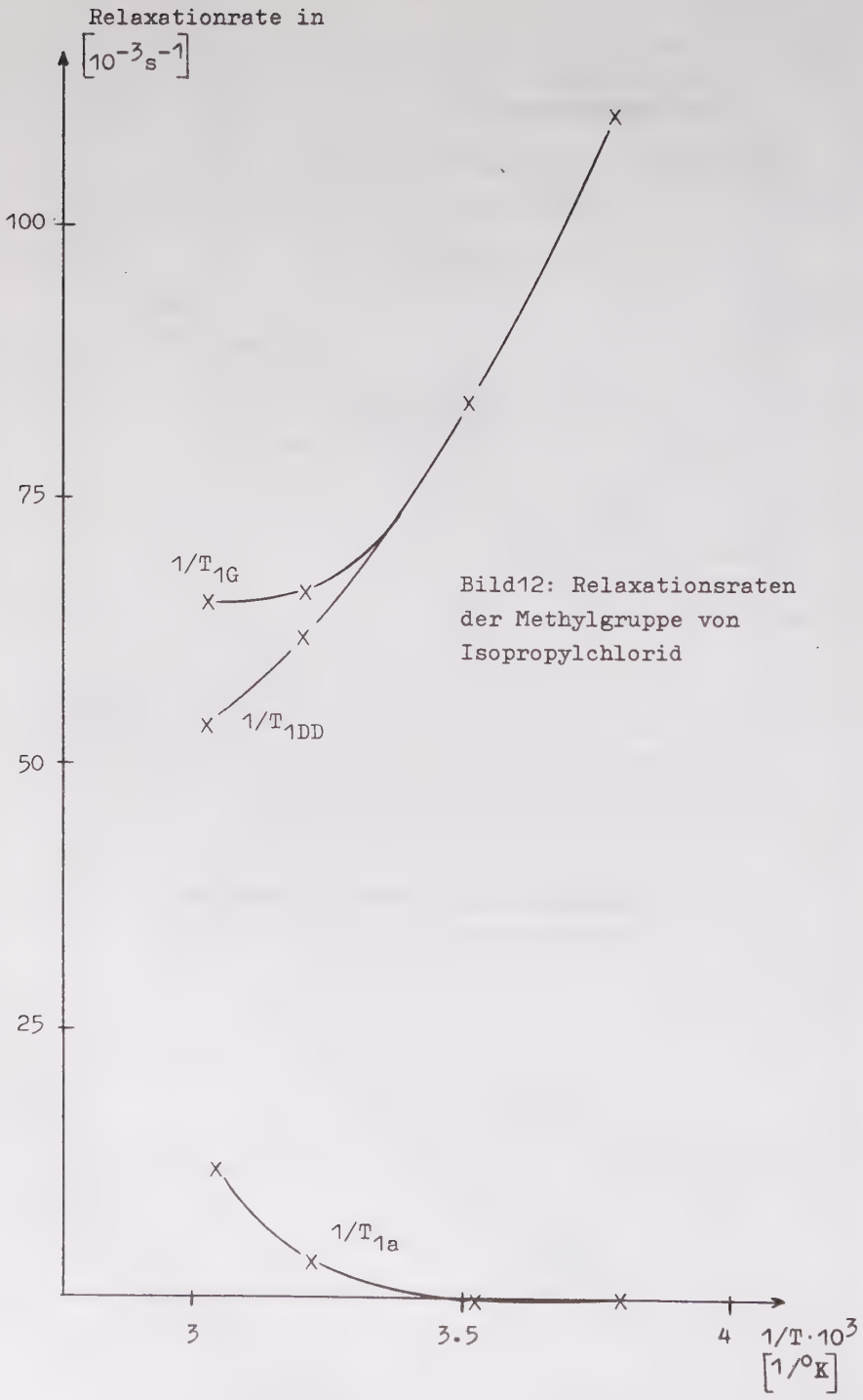


Bild12: Relaxationsraten der Methylgruppe von Isopropylchlorid

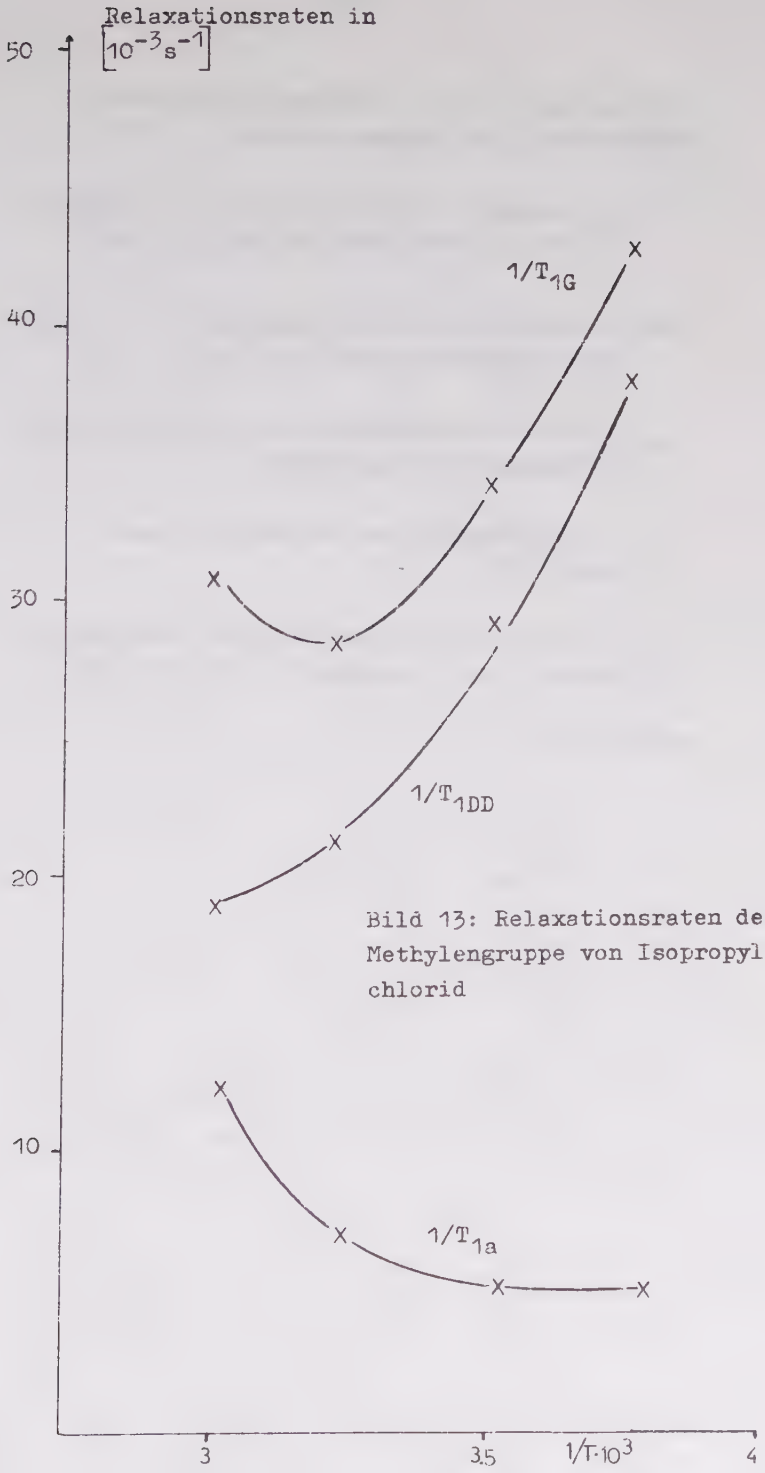


Bild 13: Relaxationsraten der Methylengruppe von Isopropylchlorid

Die Tabellen 3 und 4 enthalten jeweils für Ethylchlorid und Isopropylchlorid :

t_c die effektive Korrelationszeit der Methyl-^{13}C-Kerne (berechnet aus Glg. II,15a)

D_{iso} die Rotationsdiffusionskonstante des Moleküls (berechnet aus Glg.II,23)

D_{ir} die Diffusionskonstante des Methylrotators (berechnet aus Glg.II,22)

R_i die Sprungrate der Methylgruppe nach Glg.II,24

R_{i_o} die Diffusionskonstante eines Methylfragments in der Gasphase nach Glg. II,28

außerdem mit

$$\Delta tc = \left| \frac{\partial t_c}{\partial T_{1DD}} \Delta T_{1DD} \right|_{r_{CH}}$$

$$\Delta D = \left| \frac{\partial D_{ir}}{\partial T_{1D\alpha}} \Delta T_{1D\alpha} \right|_{r_{CH}}$$

$$\Delta D_{ir} = \left[\left(\frac{\partial D_{ir}}{\partial t_c} \Delta t_c \right)^2 + \left(\frac{\partial D_{ir}}{\partial D_{iso}} \Delta D_{iso} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$T\left[^{o}K\right]$	$t_c \left[s \cdot 10^{-13}\right]$	$D_{iso} \left[s^{-1} 10^{11}\right]$	$D_{ir} \left[s^{-1} 10^{10}\right]$	$R_i \left[s^{-1} 10^{10}\right]$	$R_{i_o} \left[s^{-1} 10^{13}\right]$
243	10.66 ± 0.02	1.549 ± 0.010	0.98 ± 0.71	0.65 ± 0.47	1.19
263	7.76 ± 0.06	2.116 ± 0.018	2.15 ± 1.66	1.43 ± 1.11	1.24
283	6.01 ± 0.05	2.733 ± 0.032	2.71 ± 2.67	1.82 ± 1.78	1.28
303	4.83 ± 0.04	3.390 ± 0.039	4.1 ± 3.3	2.73 ± 2.19	1.33

Tabelle 3 : t_c, D_{iso}, D_{ir}, R_i und R_{i_o} von Ethylchlorid bei den gemessenen Temperaturen.

$T\left[^{o}K\right]$	$t_c \left[s.10^{-13}\right]$	$D_{iso} \left[s^{-1}.10^{11}\right]$	$D_{ir} \left[s^{-1}.10^{10}\right]$	$R_i \left[s^{-1}.10^{10}\right]$	$R_{i_o} \left[s^{-1}.10^{13}\right]$
263	17.59 ± 0.010	0.928 ± 0.011	1.32 ± 0.75	0.88 ± 0.50	1.24
283	13.30 ± 0.011	1.217 ± 0.018	2.44 ± 1.23	1.62 ± 0.82	1.28
308	9.83 ± 0.012	1.651 ± 0.025	3.01 ± 1.70	2.01 ± 1.14	1.34
328	8.38 ± 0.089	1.902 ± 0.039	5.90 ± 3.03	3.93 ± 2.02	1.38

Tabelle 4 : t_c, D_{iso}, D_{ir}, R_i und R_{i_o} von Isopropylchlorid bei den gemessenen Temperaturen.

Nun wurde an Hand der Ausgleichsgeraden der Wertepaare ($1/T$, $\ln R_i$) überprüft, ob der präexponentielle Faktor R_{i_o} in Glg. II,27b:

$$R_i = R_{i_o} \cdot e^{-V_{ir}/RT}$$

durch das Modell eines freien Methylfragments in der Gasphase genügend genau beschrieben wird (Glg.II,28).
In dem gemessenen Temperaturbereich zwischen 243^oK und 303^oK liegt

$$3/2\left(\frac{kT}{I_{Me}}\right)^{1/2} \quad \text{zwischen}$$

$1.19 \cdot 10^{13} s^{-1}$ und $1.33 \cdot 10^{13} s^{-1}$ es gilt also :

$30.11 \leq \ln R_{i_o} \leq 30.22$ für CH_3CH_2Cl bzw.

$30.15 \leq \ln R_{i_o} \leq 30.26$ für $(CH_3)_2CHCl$.

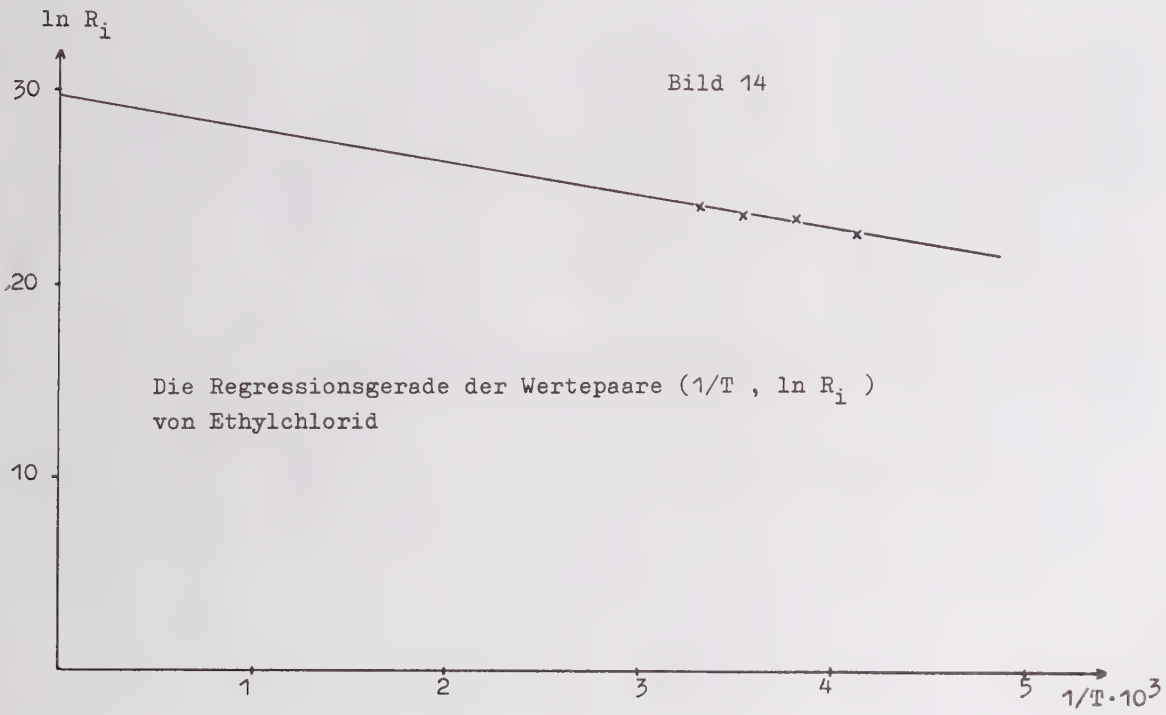
Der Achsenabschnitt $1/T = 0$ der Regressionsgeraden von Ethylchlorid ist 29.63, von Isopropylchlorid 29.83.
Die Bilder 14 und 15 enthalten die Ausgleichsgeraden der $\ln R_i$-Werte der beiden untersuchten Moleküle, in den Bildern 16 und 17 sind die als Ursprungsgeraden angepaßten Wertepaare

$$\left(1/T\ ,\ \ln \frac{R_i}{R_{i_o}}\right) \quad \text{zu sehen, deren}$$

Steigungen gleich $-V_{ir}/R$ sind.

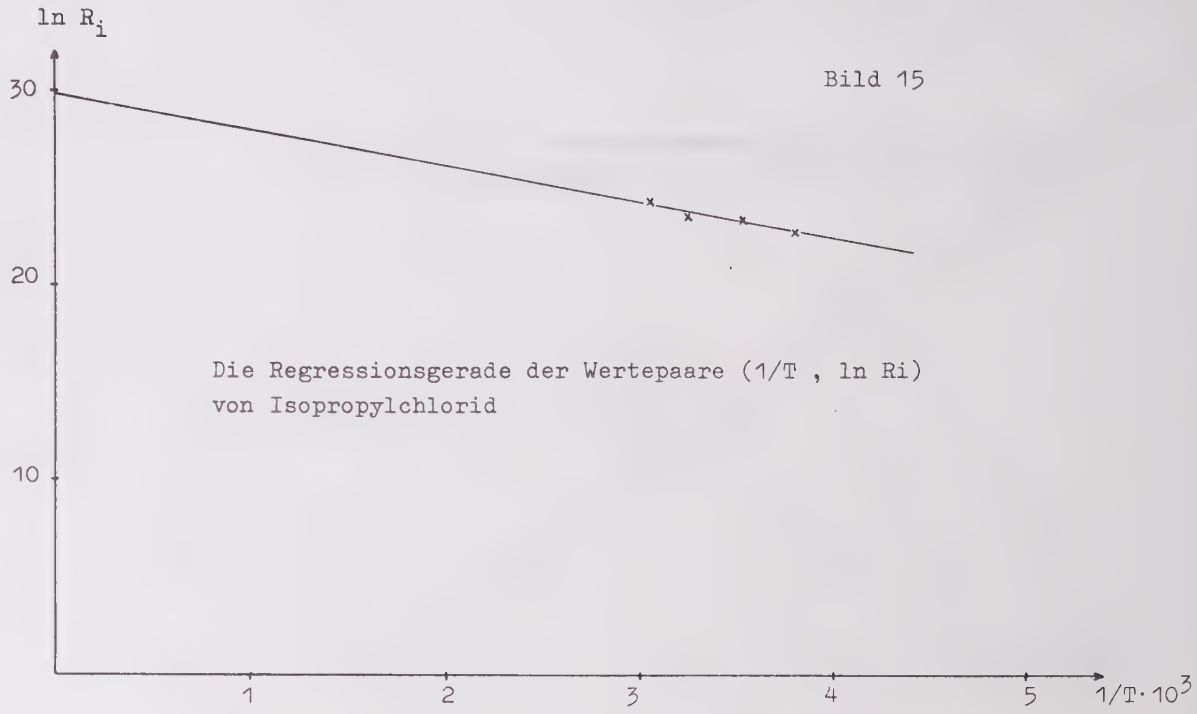
Die Konfidenzintervalle für die Regressionskoeffizienten wurden über die Studentsche t-Verteilung für n-2 Freiheitsgrade und einer Konfidenzzahl von 99% bestimmt (21).

Bild 14

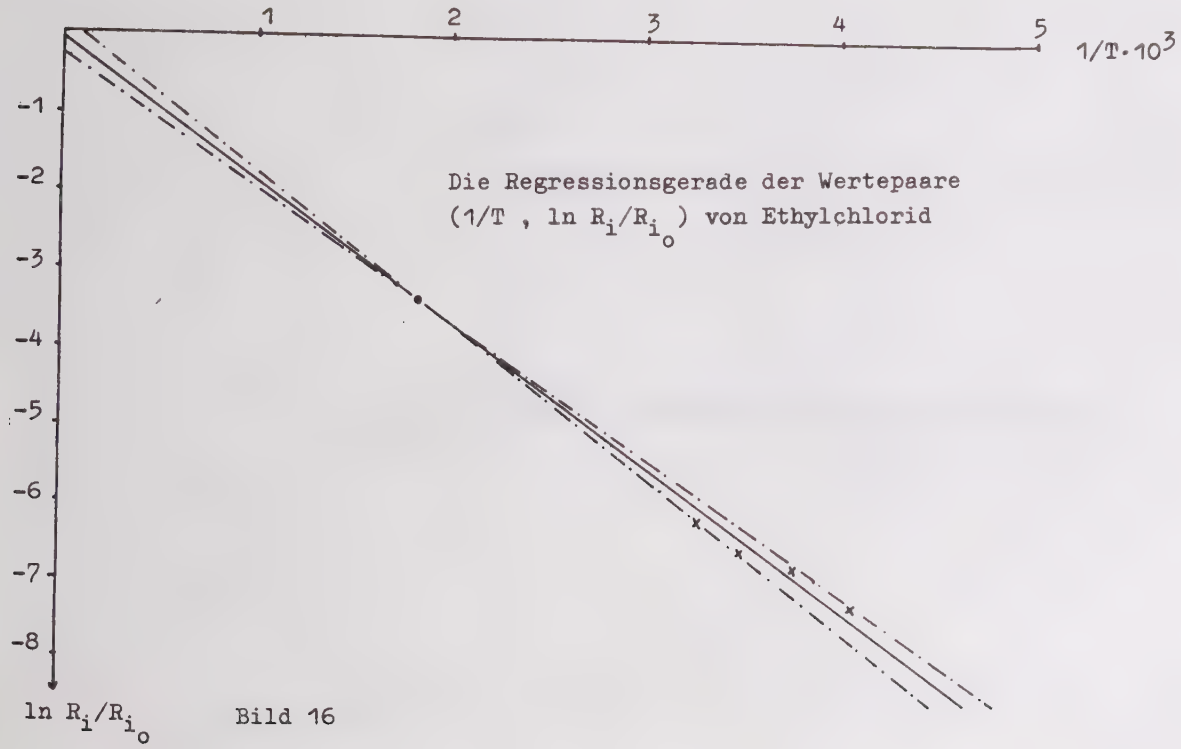


Die Regressionsgerade der Wertepaare (1/T , ln R_i)
von Ethylchlorid

Bild 15

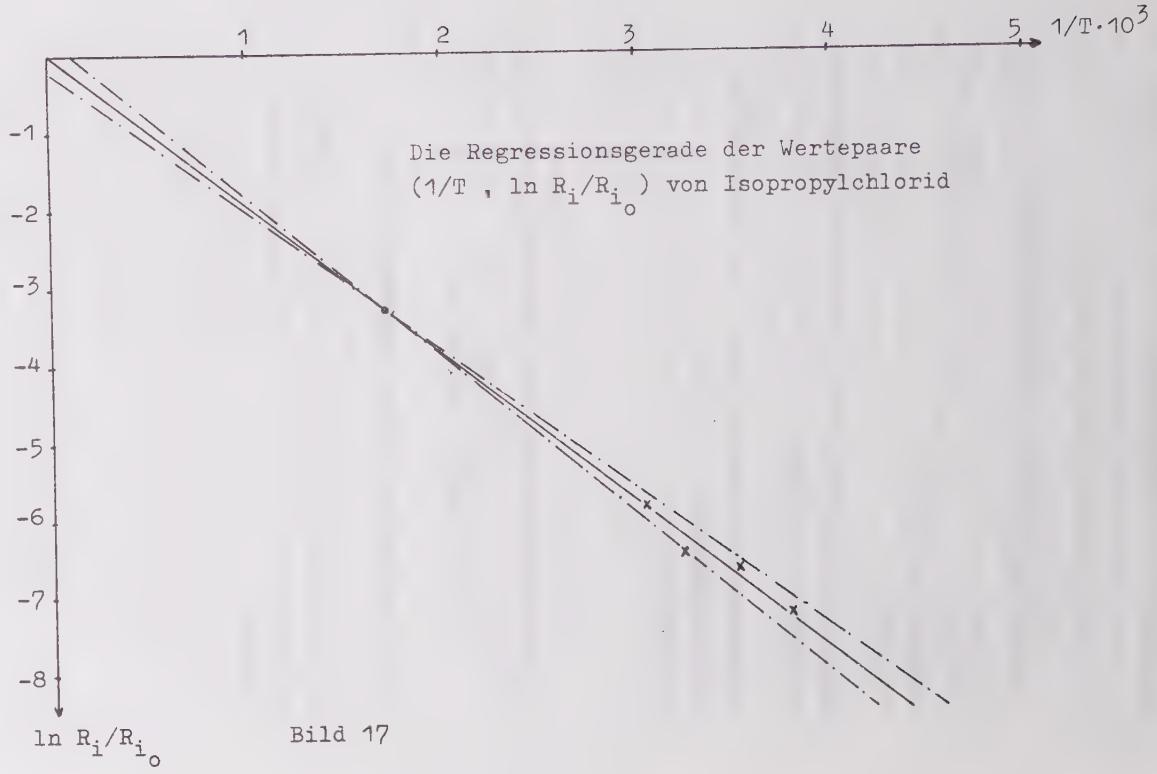


Die Regressionsgerade der Wertepaare (1/T , ln Ri)
von Isopropylchlorid



Die Regressionsgerade der Wertepaare
$(1/T\ ,\ \ln R_i/R_{i_o})$ von Ethylchlorid

Bild 16



Die Regressionsgerade der Wertepaare
$(1/T\ ,\ \ln R_i/R_{i_o})$ von Isopropylchlorid

Bild 17

Als Ergebnis erhalten wir für das Torsionspotential von Ethylchlorid :

$$V_{ir} = 15{,}2 \pm 0.9 \text{ kJ/Mol}$$

Die aus Gasmessungen bekannten Potentiale sind :

Lide (22) Mikrowellenarbeit von 1959 $V_3 = 14.9 \pm 0.05$ kJ/Mol

Fately & Miller (23) FIR-Arbeit von 1963 $V_3 = 15.5 \pm 0.17$ kJ/Mol

Schwendemann & Jacobs Mikrowellemarbeit von 1962 (24) $V_3 = 15.4 \pm 0.42$ kJ/Mol

Das Torsionspotential von Isopropylchlorid :

$$V_{ir} = 16.0 \pm 1.0 \text{ kJ/Mol}$$

aus FIR-Messungen in der Gasphase bekannt :

Möller et al. (25)
G. Dew (26)
1967-69

$V_3 = 16.4$ kJ/Mol
$V^* = 0.24$ kJ/Mol
$V_{1,2} = 1.67$ kJ/Mol
$V_{2,1} = 2.03$ kJ/Mol

Beim Vergleich der Daten aus dieser Arbeit mit den Ergebnissen aus Gasmessungen ist zu bedenken, daß die Charakterisierung der Methylrotation durch V_3-Potentiale auf einem statischen Modell beruht, während man bei der NMR-Relaxationsmessung dieses Problem mit dem dynamischen Modell eines thermisch aktivierten Prozesses angeht. Es stellt sich also die Frage, inwieweit sich V_{ir} und V_3 einander entsprechen. Kowalewski und Liljefors (27) setzten sich in ihrer Arbeit mit diesem Thema eingehend auseinander. Sie stellten fest, daß innerhalb eines Temperaturbereichs von 200-333 ^{o}K V_{ir} um 2-4% tiefer liegt als V_3; eine solche Verschiebung ist zwar an den in dieser Arbeit bestimmten Hinderungspotentialen erkennbar, liegt aber in beiden Fällen innerhalb der Fehlergrenzen.

Die eingangs gestellte Frage nach der Abhängigkeit des H.-Potentials vom Aggregatzustand kann immerhin soweit beantwortet werden, daß man eine Verschiebung um mehr als 10% ausschließen kann.

Eine befriedigendere Antwort ist auch von der FIR-oder Ramanspektroskopie kaum zu erwarten, da die ohnehin schwachen Torsionslinien im Flüssigspektrum gegenüber der Gasphase verbreitert sind. Dies erschwert die exakte Bestimmung der Torsionsfrequenzen, die ja bei der Berechnung von V_3 quadratisch eingehen. (siehe z.B. A. Finch et al. (28)). Eine schwingungsspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung des Torsionspotentials in der Flüssigkeit wurde nach meiner Kenntnis bis jetzt von keinem der hier untersuchten Moleküle veröffentlicht.

Das Ansteigen des Potentials von Isopropylchlorid gegenüber Ethylchlorid ist in erster Linie der wachsenden sterischen Hinderung durch die hinzukommende Methylgruppe zuzuschreiben.

Es wurde erwartet, daß sich dieser Trend in Tertiär-Butylchlorid fortsetzt, was aber leider im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel V,b).

V.) Anmerkungen

a.) Anisotropie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Hinderung der inneren Rotation in der Flüssigkeit wurden unter der Annahme einer isotropen Gesamtrotation der Moleküle durchgeführt, da eine Abschätzung des Anisotropiegrades, etwa an Hand der Relaxationszeiten verschiedener ^{13}C-Kerne im Molekülgerüst, nicht möglich ist. Um einen Eindruck von der Größenordnung dieser Fehlerquelle zu vermitteln, wurden in Tabelle 5 die für verschiedene Anisotropiegrade berechneten V_{ir}-Werte aufgeführt.

Anisotropiegrad	0%	10%	20%	30%
CH_3CH_2Cl V_{ir} [kJ/Mol]	15.2	15.8	13.2	11.9
$(CH_3)_2CHCl$ V_{ir} [kJ/Mol]	16.0	16.3	15.1	14.3

Tabelle 5

b.) Tertiär-Butylchlorid

Neben Ethylchlorid und Isopropylchlorid wurde versucht, die Behinderung der freien Drehbarkeit der Methylgruppen von t.-Butylchlorid zu bestimmen. Die Rotationsdiffusionskonstante wurde aus einer Messung von Mallikarjun und Hill (14) übernommen:

$$D = 1.4 \cdot 10^{11}\ s^{-1} \quad \text{bei } T = 311\ ^{o}K$$

Auch Lyerla und Grant (2) versuchten, mit Hilfe der Relaxationszeit der drei äquivalenten Methylkohlenstoffkerne, kombiniert mit der in (14) bestimmten Diffusionskonstanten das Hinderungspotential zu ermitteln. Tabelle 6 enthält die aus Arbeit (2) und eigenen Messungen bestimmten Werte für T_{1G}, T_{1DD}, t_c, D_{ir} und V_{ir}.

	T_{1G} [s]	η	T_{1DD} [s]
L.G. (2)	12.9 ±0.5	1.82	14.2 ±1.4
eigene Arbeit	12.95 ±0.1	1.95	13.3 ±0.2

	$t_c \left[s \cdot 10^{-12}\right]$	$D_{ir} \left[s^{-1} 10^{10}\right]$	V_{ir} [kJ/Mol]
L.G. (2)	1.12 ± 0.11	6.1 ± 11	15.0 ($\geq$ 11.3)
eigene Arbeit	1.19 ± 0.02	0.04 ±1	28 ($\geq$ 18.5)

Tabelle 6

Der Fehler von t_c und D_{ir} und die untere Grenze von V_{ir} in der Zeile von Lyerla und Grant wurde, da in (2) keine Fehlerabschätzung für diese Werte durchgeführt wurde, aus dem Fehler in der Relaxationszeit berechnet.

In Kapitel III wurde bereits besprochen, daß die Probenbereitung und die Meßmethode einen großen Einfluß, sowohl auf die Relaxationszeit, als auch

auf die Bestimmung der Overhauserverstärkung haben, was zu den unterschiedlichen Ergebnissen in obiger Tabelle führt. Bei einer Berechnung von D_{ir} aus NMR- und Dielektrizitätsmessungen mit Hilfe von Glg. II,22 ergeben sich wegen der in II,e und II,a genannten Gründe sehr unterschiedliche Resultate mit außerordentlich großen Fehlerintervallen. Auch die daraus berechneten Hinderungspotentiale unterscheiden sich beträchtlich.

c.)
Von den physikalischen Methoden zur Untersuchung der Torsionspotentiale von Methylgruppen bei Molekülen in der flüssigen Phase eignet sich neben der in dieser Arbeit angewandten vor allem die Messung von Torsionsfrequenzen im FIR-Spektrum. Unter den Voraussetzungen einer bekannten Struktur und einer eindeutigen Zuordnung ist dies wohl die am besten geeignete Methode, zumal bei Hinzunahme von höheren Übergängen die Form der Potentialkurve und bei Anwesenheit mehrerer Rotatoren Wechselwirkungspotentiale bestimmt werden können.(z.B. im Falle des Isopropylchlorids (25,26)).
Die Grenzen der NMR-Relaxationsmethode liegen in erster Linie in der unzureichenden Kenntnis des Rotationsverhaltens des Moleküls, wenn zu wenig Kernspins Informationen über die Anisotropie dieser Bewegungsform liefern.
Mit der Schwingungsspektrokopie und der NMR-Spektroskopie hat man daher zwei Möglichkeiten, die sich im Hinblick auf die Größe der zu untersuchenden Moleküle gegenseitig ergänzen.

VI.) Anhang

Die im einzelnen gemessenen Magnetisierungen M_∞ und $M_z(t_i)$ bei der Durchführung der 180^0-t_i-90^0-Experimente.

Folgende Bedingungen waren bei allen Messungen gleich:

Sweepweite : 200 Hz
Verstärkung : 2
Entkoppler : 1 W moduliert
Eingangsfilter : 100 Hz
LB : 1 Hz (Linienverbreiterung durch exponentielle Dämpfung des FID)
Analogfilter : 2 Hz/cm
Pulsbreite (180^0) : 32 µs

$(CH_3)_3CCl$

die Methylrel.-zeiten
Pulsfrequenz : 22. 629 410 MHz

311 °K :

t_i [s]	0	2	4	6	8	10
$M(t_i)$	-297	-199	-132	-72	-18	21

t_i [s]	12	14	16	18	20
$M(t_i)$	56	91	118	143	165

$M_{\infty,gem.} = 287$

$M_{\infty,ber.} = 287.5 \pm 2.9$ $\quad T_{1G,ber.} = 12.95 \pm .10$

CH_3CH_2Cl

a.) die Methylrel.-zeiten
Pulsfrequenz : 22. 629 140 MHz

243 °K :

t_i	0	3	6	9	12	15
$M(t_i)$	-872	-542	-290	-79	93	238

t_i	18	21	24
$M(t_i)$	352	455	537

$M_{\infty,gem.}$ = 898 $T_{1G,ber.}$ = 14.77 ± 0.09
$M_{\infty,ber.}$ =883 ±6.5

---

263 °K :

t_i	0	3	6	9	12	15
$M(t_i)$	-795	-559	-366	-200	-63	67

t_i	18	24	30
$M(t_i)$	169	331	455

$M_{\infty,gem.}$ = 799 $T_{1G,ber.}$ = 19.1 ± 0.12
$M_{\infty,ber.}$ = 782 ± 5.5

---

283 °K :

t_i	0	4	8	12	16	20
$M(t_i)$	-1040	-698	-422	-191	0	154

t_i	24	32	40
$M(t_i)$	291	505	657

$M_{\infty,gem.}$ = 1032 $T_{1G,ber.}$ = 23.2 ± 0.095
$M_{\infty,ber.}$ = 1027 ± 4.8

303 °K :

t_i	0	5	10	15	20	25
$M(t_i)$	-1299	-829	-460	-157	98	286

t_i	30	40	50
$M(t_i)$	461	717	894

$M_{\infty,gem.}$ = 1284 $T_{1G,ber.}$ = 26.1 ± 0.19

$M_{\infty,ber.}$ = 1279 ± 6.9

---

b.) Methylen.-rel.-zeiten

Pulsfrequenz : 22. 629 710 MHz

243 °K :

t_i	0	3	6	9	12	15
$M(t_i)$	-904	-654	-459	-278	-119	38

t_i	18	24	30
$M(t_i)$	138	346	439

$M_{\infty,gem.}$ = 911 $T_{1G,ber.}$ = 20.7 ± 0.13

$M_{\infty,ber.}$ = 910 ± 6.6

---

263 °K :

t_i	0	4	8	12	16	20
$M(t_i)$	-870	-606	-389	-237	-90	45

t_i	24	32	40
$M(t_i)$	152	333	467

$M_{\infty,gem.}$ = 860 $T_{1G,ber.}$ = 26.7 ± 0.15

$M_{\infty,ber.}$ = 851 ± 7.6

283 ^{o}K :

t_i	0	5	10	15	20	25
$M(t_i)$	-934	-619	-387	-212	-32	92

t_i	30	40	50
$M(t_i)$	204	395	536

$M_{\infty,gem.}$ = 923 $\quad T_{1G,ber.}$ = 31.1 ± 0.32

$M_{\infty,ber.}$ = 903 ± 11.1

---

303 ^{o}K :

t_i	0	8	16	24	32
$M(t_i)$	-1063	-598	-254	15	211

t_i	40	56	72
$M(t_i)$	385	627	780

$M_{\infty,gem.}$ = 1044 $\quad T_{1G,ber.}$ = 34.4 ± 0.29

$M_{\infty,ber.}$ = 1042 ± 8.6

$(CH_3)_2CHCl$

a.) die Methylrel.-zeiten
Pulsfrequenz :22. 629 350 MHz

263 ^{o}K :

t_i	0	1.5	3	4.5	6
$M(t_i)$	-544	-375	-233	-115	-14

t_i	7.5	9	12
$M(t_i)$	65	146	251

$M_{\infty,gem.}$ = 544 $\quad T_{1G,ber.}$ = 9.026 ± 0.034

$M_{\infty,ber.}$ = 541 ± 2.4

283 °K :

t_i	0	1.5	3	4.5	6	7.5
$M(t_i)$	-608	-447	-327	-216	-121	-32

t_i	9	12	15	18	21
$M(t_i)$	41	155	252	330	378

$M_{\infty,gem.} = 599$ $\qquad T_{1G,ber.} = 11.9 \pm 0.08$

$M_{\infty,ber.} = 592 \pm 4.4$

---

308 °K :

t_i	0	3	6	9	12	15
$M(t_i)$	-630	-380	-203	-56	52	150

t_i	18	21	24
$M(t_i)$	228	296	354

$M_{\infty,gem.} = 615$ $\qquad T_{1G,ber.} = 15.24 \pm 0.16$

$M_{\infty,ber.} = 609 \pm 7.6$

---

328 °K :

t_i	0	3	6	9	12	15
$M(t_i)$	-580	-358	-210	-62	42	140

t_i	18	24	30	36
$M(t_i)$	210	346	408	460

$M_{\infty,gem.} = 572$ $\qquad T_{1G,ber.} = 15.4 \pm 0.12$

$M_{\infty,ber.} = 574 \pm 4.8$

b.) die Methylenrel.-zeiten
Pulsfrequenz : 22. 630 030 MHz

263 ^{o}K :

t_i	0	4	8	12	16
$M(t_i)$	-253	-180	-105	-50	0

t_i	20	28	36
$M(t_i)$	39	101	145

$M_{\infty,gem.} = 253$ $\quad T_{1G,ber.} = 23.33 \pm 0.12$

$M_{\infty,ber.} = 255 \pm 1.8$

283 ^{o}K :

t_i	0	5	10	15	20
$M(t_i)$	-196	-137	-83	-42	0

t_i	25	30	40	50
$M(t_i)$	28	52	99	124

$M_{\infty,gem.} = 198$ $\quad T_{1G,ber.} = 29.5 \pm 0.19$

$M_{\infty,ber.} = 197 \pm 1.5$

308 °K :

t_i	0	5	10	15	20
$M(t_i)$	-265	-201	-135	-82	-35

t_i	30	35	45
$M(t_i)$	33	65	123

$M_{\infty,gem.} = 279$ $\qquad T_{1G,ber.} = 35.5 \pm 0.33$

$M_{\infty,ber.} = 268 \pm 2.7$

---

328 °K :

t_i	0	7	14	21	28
$M(t_i)$	-215	-128	-61	-10	31

t_i	35	42	56	70
$M(t_i)$	67	90	142	159

$M_{\infty,gem.} = 214$ $\qquad T_{1G,ber.} = 32.6 \pm 0.35$

$M_{\infty,ber.} = 212 \pm 2.4$

Literaturverzeichnis

(1) D.E.Woessner,B.S.Snowden Jr.,G.H.Meyer
J.of Chemical Physics, 50, No.2, p 719, (1969)

(2) J.R.Lyerla,D.M.Grant, J. of Physical Chemistry
Vol. 76, No. 22, p 3231 (1972)

(3) D.Shaw, Fourier Transform NMR Spectroscopy
Elsevier, (1976)

(4) F.W.Wehrli,T.Wirthlin, Interpretation of
Carbon-13 NMR Spectra, Heyden (1978)

(5) K.F.Kuhlmann,D.M.Grant,R.K.Harris,
J. of Chemical Physics, 52, 7, p 3439, (1970)

(6) C.P.Slichter, Principals of Magnetism
Chapt. 5, Harper & Row, New York, (1963)

(7) D.Dodrell,V.Glushko,A.Allerhand,
J. of Chemical Physics, 56, No. 7, 3683,(1972)

(8) I.Solomon, Physical Review, 99, p 559, (1955)

(9) C.H.Wang,D.M.Grant,J.R.Lyerla Jr.,
J. of Chemical Physics, 55, No. 9,4674, (1971)

(10) A.P.Zens, P.D.Ellis,
J. of the American Chemical Society
p 5685 (1975)

(11) A.Tancredo,P.S.Pizani,C.Mendonca,H.A.Farach
J. of Magn. Resonance, 32, p 227, (1978)

(12) S.W.Collins,T.D.Alger,D.M.Grant,K.F.Kuhlmann,
J.C.Smith, J. of Physical Chemistry,
Vol. 79, No. 19, p 2031 (1975)

(13) P.S.Hubbard, Physical Review, 131, p1155, (1963)

(14) S.Mallikarjun,N.E.Hill, Trans. Faraday Society, 61, p 1389, (1965)

(15) K.H.Ladner,D.K.Dalling,D.M.Grant, J. of Physical Chemistry, 80, No.16, 1783,(1976)

(16) K.F.Kuhlmann,D.M.Grant, J. of Chemical Physics, 55, No.6, 2998, (1971)

(17) T.D.Alger, D.M.Grant,R.K.Harris J. of Phys. Chemistry, 76, No.2, 281, (1972)

(18) D.E.Axelson,C.E.Holloway, Canadian J. of Chemistry, 54, 2820, (1976)

(19) G.C.Levy,I.R.Peat, J. of Magn. Resonance, 18, 500, (1975)

(20) D.E.Jones, J. of Magn. Res., 6, 191, (1972)

(21) E.Kreyszig, Statistische Methoden und ihre Anwendungen, Vandenhoeck & Rupprecht, Kapitel 17, (1972)

(22) D.R.Lide Jr., J. of Chem. Phys., 30, 37, (1959)

(23) W.G.Fately,F.A.Miller, Spectrochim. Acta, 19, 611, (1963)

(24) R.H.Schwendemann,J.D.Jacobs, J. of Chem. Phys., 36, 1245, (1962)

(25) K.D.Möller,A.R.DeMeo,D.R.Smith,L.H.London, J. of Chem. Phys., 47, 2609, (1967)

(26) G.Dew, Dissertation Universität Manchester, (1969)

(27) J.Kowalewsky,T.Liljefors,
Chemical Physics Letters, 64, No.1, 170, (1979)

(28) A.Finch,P.N.Gates,K.Radcliffe,F.N.Dicksen,
F.F.Bentley,
Chemical Applications of Far Infrared Spctro-
scopy, Academic Press, Chapt.4, (1970)

Lebenslauf

14.09.1953	geboren in Mörsch (jetzt Rheinstetten) Kreis Karlsruhe. Vater: Heinz Urban geb. 15.05.1926 in Teplitz-Schönau, Realschulrektor. Mutter: Hedwig Urban geb. Deck 29.03.1926 in Mörsch.
1960-63	Besuch der Volksschule in Mörsch.
1963-72	Besuch des Helmholtzgymnasiums in Karlsruhe.
1972	Reifeprüfung am Helmholtzgymnasium Karlsruhe.
WS 1972/73	Beginn des Studiums an der Universität Tübingen, Studiengang: Chemie Diplom.
WS 1973/74	Wechsel zum Studiengang Chemie Lehramt, Beginn des Studiums im 2.Hauptfach Mathematik.
SS 1977	1. Staatsexamen im 1. Hauptfach Chemie,
SS 1978	1. Staatsexamen im 2. Hauptfach Mathematik.
1978-81	Anfertigung einer Dissertation am Institut für physikalische u. theoretische Chemie der Universität Tübingen unter der Leitung von Prof.Dr.W.Zeil (seit 1981 unter der Leitung von Prof.Dr.V.Hoffmann) mit dem Thema: "NMR-spektroskopische Bestimmung der Torsionspotentiale von Mono-,Di- und Trimethylchlormethan."
seit 19.08.1981	verheiratet mit Kristina Urban geb. Rejman geb. am 23.09.1953 in Gablonz,OP-Schwester.

Meine wichtigsten akademischen Lehrer waren:

Frau Prof.Dr.Kemmler-Sack,

sowie die Herren Professoren und Doktoren

Breitsprecher, Fischer, Gelinek, Gönnenwein, Haas, Hadeler, Hoffmann, Kaup, Krug, Mauser, Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pausewang, Rüdorff, Seelig, Stegmann,Straub, Suhr,Zeil.

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (07472) 22145